

132



**SYTYKE 12**

JYRKI KAUPPINEN, PEKKA SAARINEN, MARTTI DAHLOVIST JA MATTI HOLLBERG

**METSÄTEOLLISUUDEN HAJUAINEIDEN  
ANALYTIikka JA SEURANTA**

**SYTYKE 5**

OLLI VÄLTILÄ

**BIOLIETTEEN POLTTO**

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUS  
SYTYKE-ohjelma  
Helsinki 1993





**132**

**S Y T Y K E 1 2**

**JYRKI KAUPPINEN, PEKKA SAARINEN, MARTTI DAHLOVIST JA MATTI HOLLBERG**

**METSÄTEOLLISUUDEN HAJUAINEIDEN  
ANALYTIikka JA SEURANTA**

**S Y T Y K E 5**

**OLLI VÄLTILÄ**

**BIOLIETTEEN POLTTO**

**VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUS  
SYTYKE-ohjelma  
Helsinki 1993**

Etukannen kuva: Rauma-Repola Oy, Rauma  
Kuva: Suomen Metsäteollisuuden Keskusliitto

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota  
vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA koskevat tilaukset:  
Painatuskeskus Oy, PL 516, 00101 Helsinki  
puh. (90) 56 601/julkaisutilaukset

ISBN 951-47-8089-2  
ISSN 0786-9592

HELSINKI 1993



**SYTYKE 12****METSÄTEOLLISUUDEN HAJUAINEN  
ANALYTIKKA JA SEURANTA**

Jyrki Kauppinen  
Pekka Saarinen  
Martti Dahlqvist  
Matti Hollberg

Turun Yliopisto  
Sovelletun fysiikan laitos  
20500 Turku  
Finland



Julkaisija  
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä  
Syyskuu 1993

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)

Jyrki Kauppinen, Pekka Saarinen, Martti Dahlqvist ja Matti Hollberg  
Turun yliopisto, FTIR-projekti

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Metsäteollisuuden hajuaineiden analytiikka ja seuranta

Julkaisun laji

Tutkimusraportti

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

Tiivistelmä

Tässä tutkimuksessa esitetään aluksi lyhyesti molekyylien infrapunaspektroskopian perusteet ja kuvataan, miten kaasumaisessa aineessa infrapunasäteily vaimenee säteilyenergian muuttuessa molekyylien värähdys- ja pyörimisenergioiksi. Tämän jälkeen käsitellään IR-spektrien (IR=Infrared) tärkeimmän rekisteröintilaitteen, FTIR-spektrometrin (FTIR = Fourier Transform Infrared) periaate ja sen avulla tapahtuva spektrin laskeminen.

Kaasut tunnistetaan IR-spektroskopialla yleensä etsimällä mitatuista spektreistä kullekin kaasulle karakteristisia viivoja. Kun komponentteja on monta tai viivat ovat leveitä matalan resoluution tai nestemäisen näytteen takia, etsiminen on näillä vanhoilla menetelmillä hyvin vaikeata. Niinpä tämän tehtävän automatisoimiseksi ryhmä on kehittänyt multikomponenttianalyysialgoritmin, jonka toiminnan pääpiirteet kuvataan lyhyesti ja jonka käytöstä on esimerkki.

Työn lopussa on selvitys metsäteollisuuden hajuhaitta-aineista, niiden spektrien laskemisesta sekä tunnistamisesta multikomponenttianalyysillä. Huomiota kiinnitetään oikeiden mittausolosuhteiden sekä resoluution valitsemiseen.

Asiasanat (avainsanat)

Massa- ja paperiteollisuus, hajuaineet, infrapunaspektroskopia, kaasuanalyysi, multikomponenttianalyysi, FTIR, IR

Muut tiedot

Suomen metsäteollisuuden ympäristönsuojelun tutkimus- ja kehittämisohjelma, SYTYKE-ohjelma -  
Projekti 12

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja -  
sarja A 132

ISBN

951-47-8089-2

ISSN

0786-9592

Kokonaissivumäärä

S. 3-37

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Painatuskeskus Oy  
PL 516, 00101 HELSINKI

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus  
PL 250, 00101 HELSINKI



Utgivare  
Vatten- och miljöstyrelsen

Utgivningsdatum  
September 1993

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)  
Jyrki Kauppinen, Pekka Saarinen, Martti Dahlqvist och Matti Holliberg  
Åbo universitet, FTIR-projektet

Publikation (även den finska titeln)  
Analytik för och uppföljning av skogsindustrins illaluktande utsläpp

Typ av publikation  
Forskningsrapport

Uppdragsgivare

Datum för tillsättandet av organet

Publikationens delar

#### Referat

Denna rapport börjar med en kortfattad inledning i grunderna för molekylernas infrarödspektroskopi och en beskrivning om hur infrarödstrålningen dämpas i gaser då strålenergin övergår till molekylernas vibrations- och rotationsenergi. Därefter behandlas registrering av IR-ljus (IR = Infrared) och grundprincipen för det viktigaste registreringsinstrument, FTIR-spektrometern (FTIR = Fourier Transform Infrared), samt de beräkningar som behövs för att producera spektret.

Identifiering av gaser med infrarödspektroskopi baserar sig vanligen på att man söker i de uppmätta spektra efter spektrallinjer som är karakteristiska för varje enskild gas. Då provet innehåller många komponenter eller då spektrallinjerna är breda antingen på grund av instrumentets låga upplösningsskap eller därför att provet är en vätska är det mycket svårt att identifiera komponenterna på det konventionella sättet. För att automatisera denna uppgift har gruppen utvecklat en algoritm för multikomponentanalys. Algoritmens funktion i huvuddrag presenteras kort och dess användning illustreras med exempel.

I slutet av rapporten finns en utredning av skogsindustrins illaluktande gasutsläpp, beräkning av deras spektra samt av identifiering med hjälp av multikomponentanalys. Speciell uppmärksamhet fästes vid valet av de rätta mätförhållanden och den rätta upplösningen.

#### Sakord (nyckelord)

Massa- och pappersindustri, illaluktande utsläpp, infrarödspektroskopi, gasanalys, multikomponentanalys, FTIR, IR

#### Övriga uppgifter

Forsknings- och utvecklingsprogram för miljövärden inom Finlands skogsindustri, SYTYKE-programmet - Projekt 12

#### Seriens namn och nummer

Vatten- och miljöförvaltningens publikationer - serie A 132

#### ISBN

951-47-8089-2

#### ISSN

0786-9592

Sidantal  
S. 3-37

Språk  
Finska

Pris

Sekretessgrad  
Offentlig

#### Distribution

Tryckericentralen Ab  
PB 516, FIN-00101 HELSINGFORS, FINLAND

#### Förlag

Vatten- och miljöstyrelsen  
PB 250, FIN-00101 HELSINGFORS, FINLAND

*Published by*  
National Board of Waters and the Environment

*Date of publication*  
September 1993

*Author(s)*  
Jyrki Kauppinen, Pekka Saarinen, Martti Dahlqvist, and Matti Hollberg  
University of Turku, FT-IR-project

*Title of publication*  
Analytics and control of odorous substances of forest industry

*Type of publication*  
Research report

*Commissioned by*

*Parts of publication*

*Abstract*

In this study we will briefly present the fundamentals of molecular infrared spectroscopy and describe how infrared radiation is damped in a gaseous substance due to energy transmission to molecular rotation and vibration. Next we will treat the operational principle of the most significant IR-registration device, the FT-IR spectrometer, and the calculation of spectra from its measurements.

Conventionally gases are identified from IR-spectra by searching spectral lines characteristic to them. When there are several component gases present or the spectral lines are wide due to low resolution or liquid specimen, spectral search by these methods is very difficult. Thus, in order to automatize this task, our research group has developed a multicomponent analysis algorithm which will be described. An analysis example will also be given.

At the end of this study there is a recital of odorous substances in forest industries, calculation of their spectra and their identification with the multicomponent analysis. Attention will also be paid to the optimal choice of the measurement conditions and the resolution.

*Keywords*

Pulp and paper industry, odorous substances, infrared spectroscopy, gas analysis, multicomponent analysis, FT-IR, IR

*Other information*

SYTYKE, The Environmental Research and Development Programme for the Finnish Forest Industry – Project 12

*Series (key title and no.)*  
Publications of the Water and Environment  
Administration – series A 132

*ISBN*  
951-47-8089-2

*ISSN*  
0786-9592

*Pages*  
P. 3-37

*Language*  
Finnish

*Price*

*Confidentiality*  
Public

*Distributed by*  
Painatuskeskus Oy  
P.O.Box 516, FIN-00101 HELSINKI, FINLAND

*Publisher*  
National Board of Waters and the Environment  
P.O.Box 250, FIN-00101 HELSINKI, FINLAND

Veröffentlicht von  
Zentralamt für Gewässer und Umwelt

Erscheinungsdatum  
September 1993

---

*Autoren*

Jyrki Kauppinen, Pekka Saarinen, Martti Dahlqvist und Matti Hollberg  
Institut der angewandten Physik an der Universität Turku, Projektbezeichnung FTIR

---

*Titel der Publikation*

Analysieren und Verfolgen von Geruchstoffen in der Holzindustrie

---

*Art der Publikation*

Untersuchungsbericht

---

*Auftraggeber*

---

*Gründungsdatum des Organs*

---

*Teile der Publikation*

---

*Zusammenfassung*

In dieser Untersuchung werden zunächst kurz die Grundsätzlichkeiten in der molekularen Infrarotspektroskopie dargestellt und anschließend geschildert wie Infrarotstrahlen in gasförmigen Substanzen gedämpft werden, durch die Umwandlung von Strahlungsenergie in Schwingungs- und Umlaufenergie der Moleküle. Anschließend wird das Prinzip des wichtigsten Registriergerätes für IR-Spektren (IR = Infrared), des FTIR-Spektrometers (FTIR = Fourier Transform Infrared), dargestellt, und aus Meßergebnissen das Spektrum berechnet.

Allgemein werden Gase in der IR-Spektroskopie durch Suchen von charakteristischen Spektrallinien der Gasen im Spektrum erkannt. Wenn verschiedene Komponenten in den Meßgasen vorhanden oder die Spektrallinien wegen geringer Auflösungen oder flüchtigen Proben weit sind, waren deren Feststellungen nach den alten Verfahren sehr schwierig. Um diese Arbeiten zu automatisieren entwickelte die Arbeitsgruppe ein Multikomponentenanalysenalgorithmus dessen Funktion in den Grundzügen dargestellt und als Arbeitsbeispiel angeführt sind.

Zum Abschluß der Untersuchung werden Spektren der Geruchsschadstoffe der Holzindustrie berechnet und durch die Multikomponentenanalyse festgelegt. Besondere Aufmerksamkeit werden den richtigen Meßbedingungen sowie der Auswahl der Auflösung gewidmet.

---

*Stichwörter*

Zellstoff- und Papierindustrie, Geruchsstoffe, Infrarotspektroskopie, Gasanalyse, Multikomponentenanalyse, FTIR, IR

---

*Sonstige Angaben*

SYTYKE, das Umweltforschungs- und Entwicklungsprogramm der finnischen Holzindustrie –  
Projekt 12

---

*Nummer und Name der Serie*

Publikationen der Verwaltung für Gewässer und  
Umwelt – Serie A 132

---

*ISBN*

951-47-8089-2

---

*ISSN*

0786-9592

---

*Seitenzahl*

S. 3-37

---

*Sprache*

Finnsische

---

*Preis*

---

*Vertraulichkeit*

Öffentlich

---

*Vertrieb*

Painatuskeskus Oy  
Postfach 516, FIN-00101 HELSINKI, FINNLAND

---

*Verleger*

Zentralamt für Gewässer und Umwelt  
Postfach 250, FIN-00101 HELSINKI, FINNLAND



## ALKUSANAT

Turun yliopiston sovelletun fysiikan laitoksen optiikan ja spektroskopian laboratoriossa on kehitetty usean vuoden ajan FTIR- (Fourier Transform Infrared) spektrometrejä sekä niihin liittyviä laskentamenetelmiä. Aluksi kehittäminen kohdistui molekyyli-spektroskopian perustutkimuksen tarpeisiin. Vuonna 1989 aloitettiin soveltava tutkimusprojekti, jonka tavoitteena on kannettavan kaupallisen FTIR-kaasu-analysaattorin kehittäminen. Tähän tutkimus- ja kehittämistyöhön ovat osallistuneet Turun yliopiston lisäksi Teknillinen korkeakoulu, Metrologian tutkimusinstituutti, Valtion teknillinen tutkimuskeskus ja Kansas State University. Suomalainen yritys TEMET Instruments Oy on vastannut FTIR-kaasu-analysaattorin tuotekehityksestä ja rakentanut jo muutamia prototyyppejä, joiden antamat testitulokset ovat olleet lupaavia, erityisesti savukaasujen seurannassa polttotapahtumassa. FTIR-kaasu-analysaattorien sarjatuotanto on aloitettu ja analysaattoreiden on suunniteltu olevan markkinoilla vuonna 1993. Tämän kehittämistyön osana on ollut SYTYKE 12 -projekti. Siinä on testattu lähinnä laskentamenetelmiä. Testiaineistona on käytetty Turun yliopistolla kemian- ja biokemian laitoksen FTIR-spektrometrillä Martti Dahlqvistin mittaamia hajuainespektrejä.

Kiitämme SYTYKE-ohjelmaa myöntämästään tuesta kehittämishankkeellemme.

Turussa 4. marraskuuta 1992

Jyrki Kauppinen

Pekka Saarinen

Martti Dahlqvist

Matti Hollberg



# SISÄLLYS

ALKUSANAT .....	9
1 JOHDANTO .....	13
2 MOLEKYYLIEN INFRAPUNA-ABSORPTIOSPEKTRIT .....	13
3 FTIR-MENETELMÄ JA IR-SPEKTRIN MITTAAMINEN .....	15
4 KAASUANALYYSIÄ FTIR-SPEKTROSKOPIALLA .....	19
5 MULTIKOMPONENTTIANALYYSI .....	19
6 METSÄTEOLLISUUDEN HAJUAINEN ANALYSOINTI JA SEURANTA .	24
7 HAJUAINEN MULTIKOMPONENTTIANALYYSI .....	27
8 YHTEENVETO .....	30
KIRJALLISUUS .....	31
LIITE 1 HAJUHAITTA-AINEIDEN SPEKTRIT .....	32





## 1 JOHDANTO

Kaasumaisten aineiden tunnistaminen ja pitoisuuksien määrittäminen vapaasta ilmasta tapahtuu tavallisesti ottamalla ilmanäytteitä, joita sitten käsitellään laboratoriossa. Näytteenoton yhteydessä voidaan tarvittaessa rikastaa joitain komponentteja. Yleensä kunkin kaasukomponentin pitoisuuden mittausta tapahtuu tälle aineelle ominaisella menetelmällä, joka voi sisältää näytteen kemiallista käsittelyä. Tällöin ilman perusteellinen analyysi on monimutkainen, työläs, aikaavievä ja useita mittalaitteita vaativa toimenpide. Käyttäjän on hallittava useita erityyppisiä menetelmiä ja tästä huolimatta tulosten luotettavuuden arviointi voi olla vaikeaa.

Molekyylien infrapuna-absorptiospektrejä voidaan käyttää molekyylien tunnistamiseen sekä niiden konsentraatioiden määrittämiseen. Menetelmän etuna on se, että sillä voidaan mitata lähes kaikki kaasukomponentit samanaikaisesti. Tämä koskee myöskin metsäteollisuuden hajuaineiden analysointia. Infrapuna-absorptiospektrien käyttöä aineiden pitoisuuksien määrittämisessä tukee FTIR (Fourier Transform Infra-red) ja laskentamenetelmien viimeaikaiset parantumiset. Nykyaikaiset FTIR-spektrometrit ovat herkkiä, nopeita, stabiileja ja automaattisia mittalaitteita. Turun yliopiston sovelletun fysiikan laitoksessa kehitetyllä multikomponenttianalyysillä voidaan kaasukomponenttien korrelaatiot määrittää mitatusta IR-spektristä. Menetelmässä käytetään yksittäisten aineiden muodostamaa spektrikirjastoa, jonka avulla seoskaasun spektri selitetään parhaalla mahdollisella tavalla. Analyysimenetelmä arvioi myöskin komponenttien konsentraatioiden virheet ja vertaa laskettua kirjastospektrien lineaarikombinaatiota mitattuun spektriin. Tällöin analyysin luotettavuus voidaan arvioida. Täten koko mittaustapahtuma voidaan tehdä täysin automaattiseksi.

## 2 MOLEKYYYLIEN INFRAPUNA-ABSORPTIOSPEKTRIT

Infrapunasäteilyn, jonka aallonpituus on  $0,8 \mu\text{m} - 1\,000 \mu\text{m}$ , kulkiessa kaasumaisessa näytteessä matkan  $d$  sen intensiteetti vaimenee Beerin lain mukaisesti

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\beta(\nu) cd], \quad (1)$$

jossa  $I_0(\nu)$  on alkuperäinen intensiteetti aaltoluvun ( $\nu = 1/\lambda$ ) funktiona,  $\beta(\nu)$  vastaava absorptiokerroin ja  $c$  kaasun konsentraatio. Näytteen infrapuna-absorptiospektri on absorbanssi aaltoluvun funktiona eli

$$A(\nu) = -\log_{10} \left[ \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \right] = \beta(\nu) cd / \ln 10. \quad (2)$$

Infrapunasäteilyn vaimeneminen eli absorpoituminen kaasussa johtuu säteilyenergian muuttumisesta molekyylien värähdys- ja pyörimisenergioiksi (Gordon M. Barrow,

1962). Molekyylien atomien väliset värähdysenergiat ja molekyylin pyörimisenergiat ovat kvantittuneet siten, että sekä värähdys- että pyörimisenergiat saavat vain diskreettejä arvoja. Nämä arvot ovat esitettävissä kvanttifysiikan mukaisesti esimerkiksi hiilimonoksidimolekyyleille likimain yhtälön

$$E_{n,J} = \frac{h}{2\pi} \omega (n + 1/2) + hcBJ(J + 1) \quad (3)$$

avulla, jossa  $h$  on Planckin vakio,  $c$  valonnopeus,  $\omega$  hiilimonoksidimolekyylin värähtelyn kulmataajuus,  $B$  molekyylin hitausmomentista riippuva vakio, värähdyskvanttiluku  $n$  saa arvot 0, 1, 2,... ja rotaatiokvanttiluku  $J$  saa arvot 0, 1, 2,... Kolmi- tai useampiatomisilla molekyyleillä energiatason lauseke on monimutkaisempi. Esimerkiksi värähdysenergia on jakaantunut kaikkiin ns. normaalivärähdysmuotoihin ( $\omega_i$ ), joita on  $3N - 5$  lineaarisella molekyyllillä ja  $3N - 6$  ei-lineaarisella molekyyllillä, kun  $N$  on atomien lukumäärä molekyyliässä. Molekyylin absorboidessa IR-säteilyä se siirtyy tilasta  $E_{n,J}$  ylempään energiatilaan  $E_{n',J'}$ , mikä havaitaan absorptiospektristä aaltoluvulla

$$\nu_k = \frac{E_{n',J'} - E_{n,J}}{hc} \quad (4)$$

Kaasumolekyylien lämpöliikkeen vuoksi absorptio aaltoluvulla  $\nu_k$  ei ole äärettömän terävä, vaan se noudattaa likimain Lorentz-muotoa, eli

$$A_k(\nu) = \frac{A_k \sigma_k^2}{\sigma_k^2 + (\nu - \nu_k)^2}, \quad (5)$$

jossa  $A_k$  on absorptiospektriviivan korkeus ja  $\sigma_k$  sen puoliarvoveveys.

Molekyyleillä on diskreettejä energiatasoja ääretön määrä, mutta vain alimmat energiatasot ovat mahdollisia normaaliolosuhteissa. Tästä syystä käytännössä havaitaan IR-absorptiospektrejä

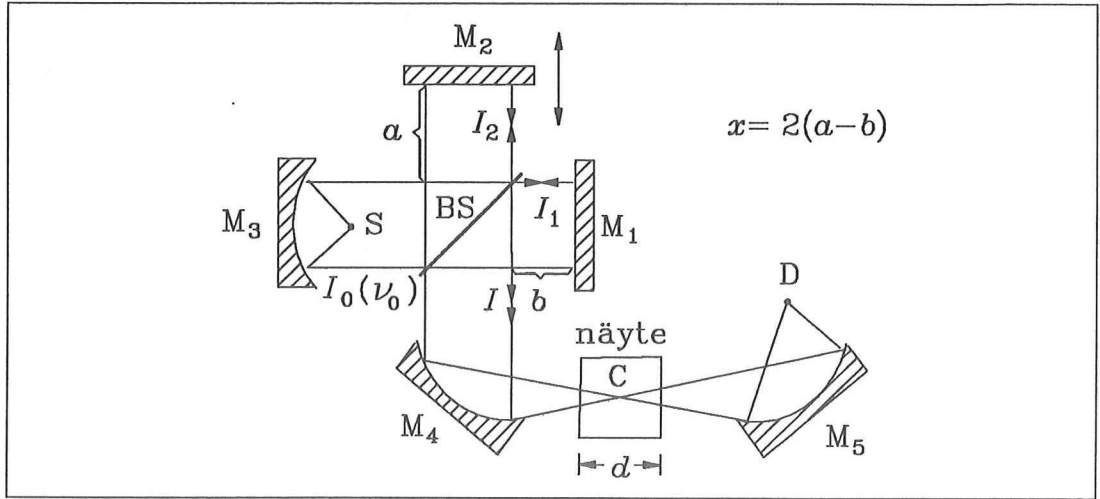
$$A(\nu) = \sum_k \frac{A_k \sigma_k^2}{\sigma_k^2 + (\nu - \nu_k)^2}, \quad (6)$$

joista löytyy IR-alueella tyypillisesti 100—10 000 absorptioviivaa ( $\nu_k$ ). Koska  $A_k$  ja  $\nu_k$  ovat molekyyleille ominaisia lukuja, molekyylin absorptiospektrit ovat hyvin karakteristisia. Ei ole olemassa kahta eri molekyyliä, joilla absorptiospektrit olisivat samat. Koska molekyylien karakteristiset absorptiospektrit lisäksi sisältävät runsaasti molekyylin informaatiota, ne ovat eräitä parhaimpia molekyylien tunnistuskeinoja.



### 3 FTIR-MENETELMÄ JA IR-SPEKTRIN MITTAAMINEN

Aikaisemmin IR-spektrejä rekisteröitiin ns. hilaspektrometreillä, joissa diffraktiohila toimii IR-säteilyn aallonpituuden tunnistimena. Nykyään käytetään lähes yksinomaan Fourier-muunnos-spektrometrejä (Peter R. Griffiths and James A. de Haseth, 1986), joissa interferometri toimii aallonpituuksien ilmaisimena. Yleisesti FTIR-spektrometreissä (FT = Fourier Transform) käytetään Michelsonin interferometriä. Tällaisen FTIR-spektrometrin periaate on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Michelsonin interferometriin perustuvan FTIR-spektrometrin optinen kaaviokuva.

Michelsonin interferometrin muodostavat säteenjakaja BS, kiinteä peili  $M_1$  ja liikkuva peili  $M_2$ . Tarkastellaan nyt monokromaattista IR-sädettä  $I_0(\nu_0)$ , joka jakaantuu kahteen yhtä suureen osaan  $I_1(\nu_0) = I_2(\nu_0)$  säteenjakajassa BS. Kun säde  $I_1$  heijastuu kiinteästä peilistä  $M_1$  takaisin säteenjakajalle, se kulkee matkan  $2b$ . Kun taas säde  $I_2$  käy liikkuvassa peilissä  $M_2$ , matkaa kertyy  $2a$ . Kun säde  $I_1$  läpäisee säteenjakajan ja säde  $I_2$  heijastuu siitä, niiden summaintensiteetti riippuu säteiden välisestä vaihe-erosta

$$\delta = 2\pi\nu_0 2(a - b), \quad (7)$$

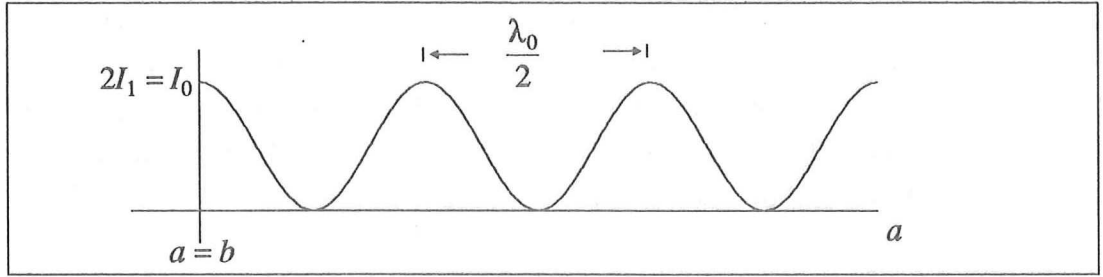
joka edelleen riippuu aaltoluvusta  $\nu_0 = 1/\lambda_0$  ja matkaerosta

$$x = 2(a - b). \quad (8)$$

Summaintensiteetti on

$$I(\nu_0) = I_1(\nu_0) [1 + \cos \delta] = I_1(\nu_0) [1 + \cos 2\pi\nu_0 x]. \quad (9)$$

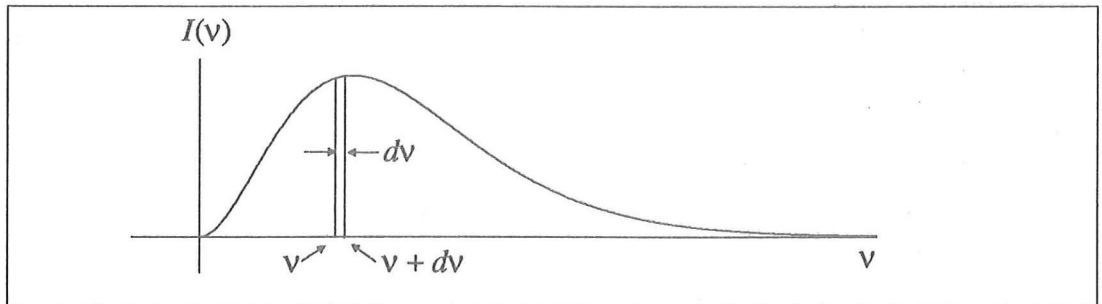
Peilin paikan funktiona saadaan kuvan 2 mukainen signaali monokromaattisesta IR-säteestä  $I_0(\nu_0)$ .



Kuva 2. Monokromaattisen säteilyn (aallonpituus =  $\lambda_0$ ) antama signaali Michelsonin interferometrissä liikkuvan peilin paikan funktiona.

Jos säteilylähde S emittoi laajakaistaista IR-säteilyä kuten kuva 3 havainnollistaa, voidaan ajatella, että erittäin kapealta aaltolukualueelta ( $\nu$ ,  $\nu + d\nu$ ) tuleva säteily  $I(\nu)d\nu$  on monokromaattista. Tätä aaltolukualuetta vastaa yhtälön (9) mukaisesti signaali

$$dF(x) = \frac{1}{2} I(\nu) d\nu [1 + \cos 2\pi\nu x]. \quad (10)$$

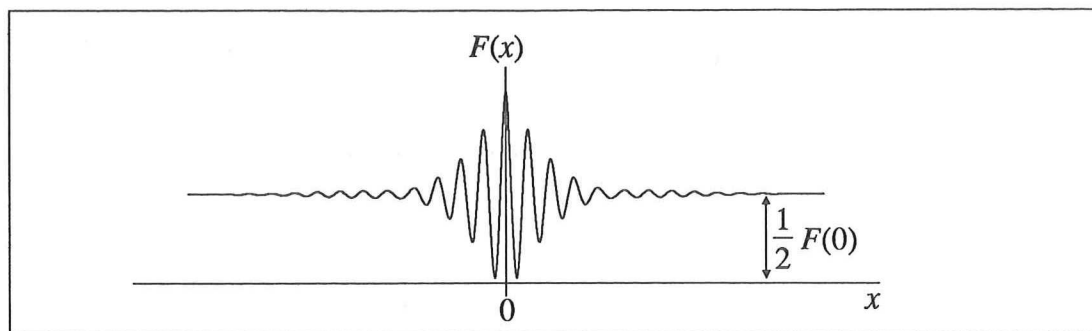


Kuva 3. Laajakaistainen IR-säteily.

Interferometrin ulostulossa saadaan kuitenkin kaikkien aaltolukujen interferenssien summa eli interferometri antaa ns. interferogrammin, joka on yhtälön (10) perusteella

$$F(x) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I(\nu) [1 + \cos 2\pi\nu x] d\nu. \quad (11)$$

Kuvassa 4 on esitetty tyypillinen interferogrammi  $F(x)$ . Jos vähennetään  $F(x)$ :stä sen  $x$ :stä riippumaton osa  $\frac{1}{2}F(0)$ , saadaan uusi interferogrammi



Kuva 4. Tyypillinen interferogrammi  $F(x)$ .

$$G(x) = F(x) - \frac{1}{2} F(0) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I(v) \cos 2\pi v x \, dv. \quad (12)$$

Jos lisäksi oletetaan, että  $I(v) = I(-v)$ , niin saadaan

$$G(x) = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} I(v) \cos 2\pi v x \, dv = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} I(v) \exp(i2\pi v x) \, dv = \frac{1}{4} \mathcal{F}\{I(v)\}, \quad (13)$$

missä  $\mathcal{F}\{ \}$  on Fourier-muunnos ja  $i = \sqrt{-1}$ . Edellisestä yhtälöstä saadaan IR-spektri (R. M. Bracewell, 1965)

$$I(v) = 4 \int_{-\infty}^{\infty} G(x) \exp(-i2\pi v x) \, dx = 4 \mathcal{F}^{-1}\{G(x)\}, \quad (14)$$

missä  $\mathcal{F}^{-1}\{ \}$  on käänteinen Fourier-muunnos. FTIR-spektrometrissä mitataan interferogrammi  $G(x)$ , josta saadaan spektri  $I(v)$  Fourier-käänteismuunnoksella yhtälön (14) mukaisesti. Käytännössä interferogrammi  $G(x)$  mitataan vain diskreeteissä pisteissä

$$x_j = j\Delta x, \quad j = -N, -N+1, -N+2, \dots, N \quad (15)$$

liikuttamalla peiliä  $M_2$  (kuva 1). Peilin liike mitataan rekisteröimällä helium-neon-laserin interferogrammeja samanaikaisesti IR-säteilyn kanssa. Dataväli  $\Delta x$  määräytyy ns. Nyquistin ehdosta

$$\Delta x = 1 / (2v_{\max}), \quad (16)$$

jossa  $v_{\max}$  on maksimiaaltoluku spektrissä. Laser-säteen interferogrammissa on maksimeja tai minimejä  $\lambda_{\text{laser}} / 2$  välein (kuva 2).

Spektri lasketaan aaltoluvuilla

$$v_k = k\Delta v = kv_{\max} / N, \quad k = -N, -N + 1, -N + 2, \dots, N \quad (17)$$

approksimoiden yhtälön (14) integraalia äärellisellä summalla

$$I_k = 4 \sum_{j=-N}^{N-1} G_j \exp\left(\frac{-i\pi jk}{N}\right) \quad (18)$$

käyttämällä ns. nopeata Fourier-muunnosta (FFT = Fast Fourier Transform) (E. O. Brigham, 1974).

Näin laskettu spektri on vain likimain oikea spektri. Mitä pitemmälle interferogrammia mitataan, sitä lähempänä yhtälöstä (18) laskettu spektri on todellista spektriä. Interferogrammin pituus  $N\Delta x$  määrää FTIR-spektrometrin erotusrajan, joka on

$$\delta v \approx \frac{1,21}{2N\Delta x}. \quad (19)$$

Jos spektriviivojen leveydet  $\sigma_i$  ovat paljon suurempia kuin  $\delta v$ , niin FTIR-spektrometri antaa tarkasti oikean spektrin. Jos taas  $\sigma_i \ll \delta v$ , niin yhtälön (18) antama spektri on vääristynyt siten, että spektriviivojen muodot ovat kuten  $(\sin x) / x$  ja puoliarvoleveydet ovat  $\delta v$ .

Lisäksi FTIR-spektrometrin erotusrajaan vaikuttaa säteilylähteen S äärellinen koko  $a$  (= ala) siten, että

$$\delta v_a = \frac{v\Omega}{2\pi}, \quad (20)$$

missä  $\Omega = a / f^2$  ja  $f$  on peilin  $M_3$  polttoväli (kuva 1). Yleensä säteilylähteen koko  $a$  pyritään valitsemaan siten, että  $\delta v_a \approx \delta v$ , joka on edelleenkin likimain spektrometrin erotusraja. Tällöin saadaan maksimi-intensiteetti säteilylähteestä S suurentamatta oleellisesti yhtälön (19) antamaa erotusrajaa  $\delta v$ . Säteilylähteestä otettu intensiteetti on  $Aa / f^2$ , jossa  $A$  on peilin  $M_3$  valaistu pinta-ala. Tässä tapauksessa, jossa spektriviivojen muodon määrää spektrometri, spektriviivojen muotoa voidaan muuttaa kertomalla interferogrammi sopivalla painofunktiolla. Tällöin viivanmuoto on painofunktion Fourier-käänteismuunnos. Toimenpidettä kutsutaan apodisaatioksi. FTIR-spektrometrillä on monia etuja esimerkiksi hilaspektrometriin verrattuna. Näistä eduista johtuen FTIR-spektroskopia on parhaimpia ellei paras kaasujen analysointitekniikka.

## 4 KAASUANALYYSIÄ FTIR-SPEKTROSKOPIALLA

Yleisesti IR-spektroskopiaa käytetään kaasujen tunnistamiseen siten, että pyritään löytämään mitatuista spektreistä tietty, kullekin kaasulle karakteristinen viiva tai useampia viivoja. Tällöin edellytetään, että kukin viiva on täysin erottunut ja puhdas viiva. Tästä seuraa se, että spektrometrin resoluution tulee olla  $0,01 \text{ cm}^{-1} - 0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Kaasujen absorptioviivojen puoliarvoleveydet ( $\sigma_i$ ) ovat karkeasti  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  ja  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  paineissa  $0,1 \text{ atm}$  ja  $1 \text{ atm}$ . Vaikka käytettäisiin suurta resoluutiota, esimerkiksi  $0,04 \text{ cm}^{-1}$ , jolloin interferogrammista on rekisteröitävä noin  $100\,000$  mittapistettä ( $2N$ ), ei voida välttyä mahdollisilta viivojen päällekkäisyyksiltä. Analyysin tulos on tällöin epävarma. Turun yliopiston FTIR-tutkimusryhmä on kehittänyt uuden ns. multikomponenttianalyysimenetelmän (Pekka Saarinen and Jyrki Kauppinen, 1991; Pekka Saarinen, 1991), joka pystyy laskemaan kaasukomponenttien osapaineet, vaikka mitatun spektrin erotusraja on paljon suurempi kuin  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Esimerkiksi erotusrajan ollessa  $10 \text{ cm}^{-1}$  ( $N = 400$ ) menetelmä toimii hyvin.

Yhteistyössä TEMET Instruments Oy:n kanssa on kehitetty kannettava FTIR-kaasu-analysaattori. Analysaattorin optiikan toimintaperiaate on kehitetty Turun yliopistossa. Kaasujen tunnistaminen ja niiden konsentraatioiden määrittäminen perustuu multikomponenttianalyysiin. Analysaattorin sarjavalmistus on jo aloitettu, ja laite tulee markkinoille vuoden 1993 aikana.

## 5 MULTIKOMONENTTIANALYYSI

Multikomponenttianalyysissä (Pekka Saarinen and Jyrki Kauppinen, 1991; Pekka Saarinen, 1991) oletetaan, että mitattu spektri on lineaarikombinaatio yksittäisten kaasujen spektreistä, joita kutsutaan kirjastospektreiksi. Tämä voidaan esittää vektorimerkintöjä käyttäen yhtälöllä

$$s = \sum_k x_k k^k, \quad (21)$$

jossa mitattu spektri

$$s = \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_N \end{pmatrix},$$



$k$ :s kirjastospektri

$$k^k = \begin{pmatrix} k_{1k} \\ k_{2k} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ k_{Nk} \end{pmatrix}$$

ja  $x_k$  on  $k$ :nnen kirjastospektrin kerroin lineaarikombinaatiossa. Yhtälö (21) voidaan kirjoittaa matriisimuodossa

$$Kx = s, \quad (22)$$

jossa  $K$ -matriisi muodostuu kirjastospektreistä  $k^k$

$$K = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1M} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2M} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ k_{N1} & k_{N2} & \dots & k_{NM} \end{pmatrix}$$

ja kertoimet muodostavat vektorin

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_M \end{pmatrix}.$$

Yhtälöllä (22) ei ole käytännössä eksaktia ratkaisua  $x$ , koska sekä kirjastospektrit  $k^k$  että mitattu spektri  $s$  sisältävät toisistaan riippumattomat kohinaspektit. Ongelma voidaan ratkaista epälineaarisen optimointitehtävänä, jossa minimoidaan erotusvektorin  $s - Kx$  pituuden neliö valitsemalla kerroinvektorin  $x$  komponentit optimaalisesti. Kun vektorin pituuden neliönä käytetään tavallista Pythagoraan teoreeman mukaista komponenttien neliösummaa — jolloin siis vektorin  $v$  pituuden neliö on  $\sum_i v_i^2$  — saadaan ns. pienimmän neliösumman ratkaisu, joka voidaan esittää muodossa

$$x_{\text{opt}} = (K^T K)^{-1} K^T s. \quad (23)$$

Tämän ratkaisun vaatima laskentatyö minimoituu, kun määritellään matriisi  $A$  ja vektori  $y$  siten, että

$$A = K^T K \quad (24)$$

ja

$$\mathbf{y} = \mathbf{K}^T \mathbf{s}. \quad (25)$$

Tällöin siis matriisin  $\mathbf{A}$   $i$ :n vaaka- ja  $j$ :n pystyrivin alkio  $a_{ij}$  on kirjastospektrin  $\mathbf{k}^i$  ja  $\mathbf{k}^j$  pistetulo (skalaaritulo, sisätulo). Tämän pistetulon arvo on sitä suurempi, mitä paremmin kyseiset kirjastospektrit korreloivat keskenään ja mitä suuremman pinta-alan ne rajaavat. Suurimmat alkiot ovatkin lävistäjäalkiot  $a_{ii}$ , joissa  $\mathbf{k}^i$  ja  $\mathbf{k}^i$  ovat samat. (IR-spektroskopiassa tavallisesti käytettävät, seospektrin ja kirjastospektrien keskinäisiin korrelaatioihin perustuvat analyysimenetelmät vastaavat itseasiassa juuri  $\mathbf{A}$ :n ei-lävistäjäalkioiden korvaamista nolilla.) Vektorin  $\mathbf{y}$   $j$ :s komponentti  $y_j$  puolestaan on  $j$ :n kirjastospektrin  $\mathbf{k}^j$  ja seospektrin  $\mathbf{s}$  pistetulo. Matriisin  $\mathbf{A}$  ja vektorin  $\mathbf{y}$  avulla optimiratkaisu (23) voidaan esittää yhtälöryhmänä

$$\mathbf{A} \mathbf{x}_{\text{opt}} = \mathbf{y}. \quad (26)$$

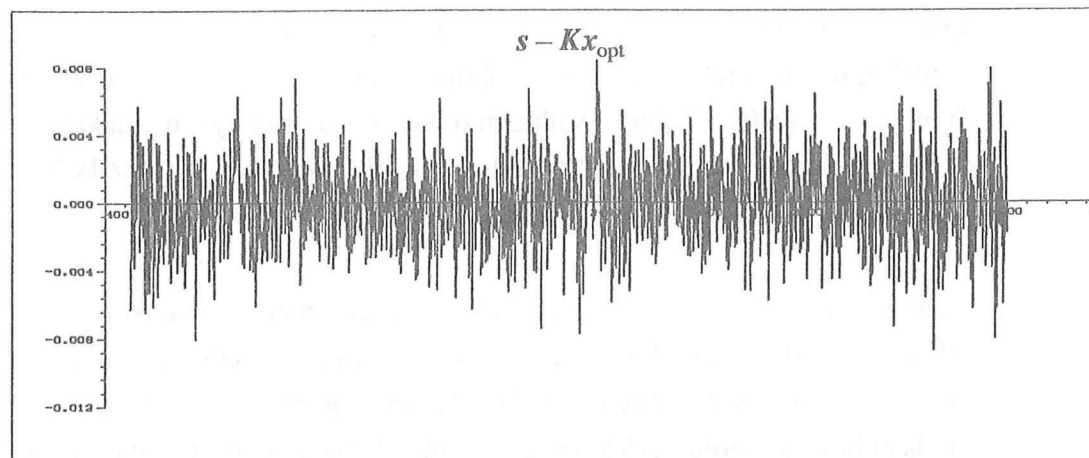
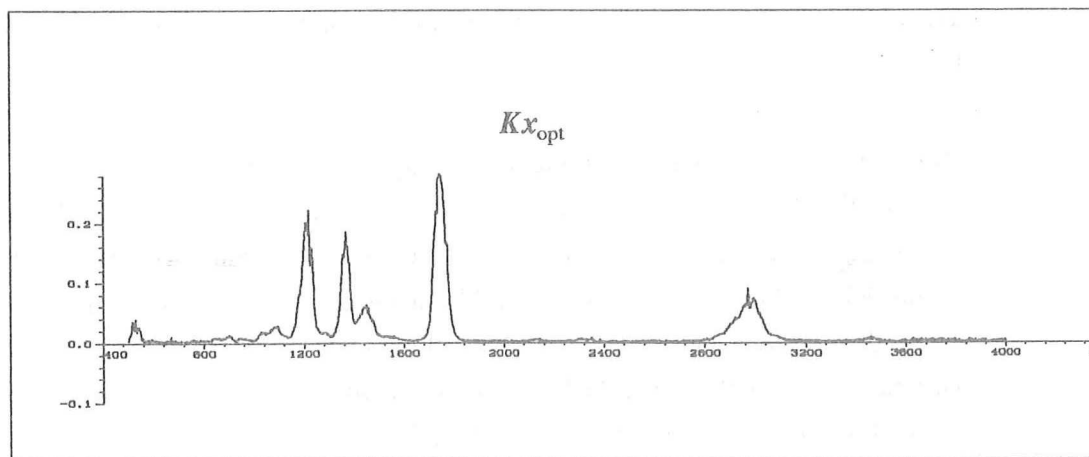
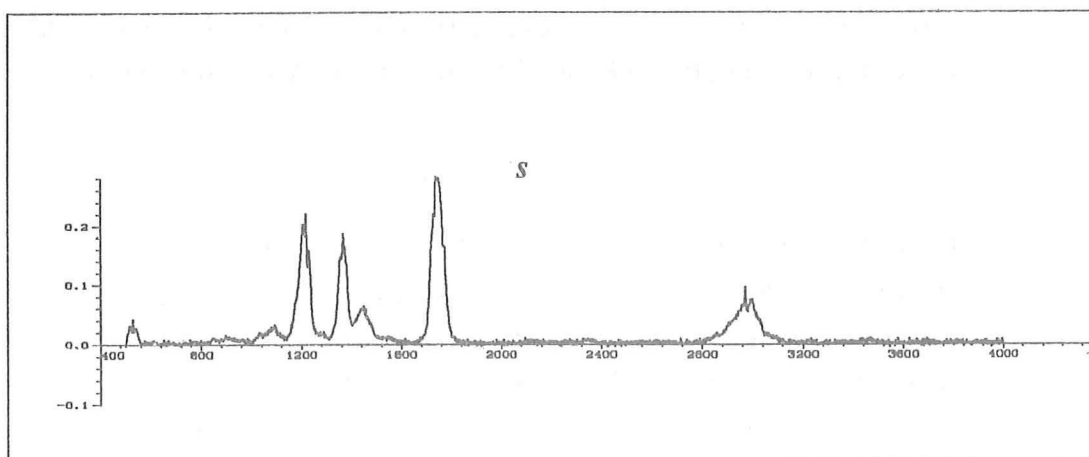
Jos kaikki mahdolliset pistetulot  $\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{k}^j$  on laskettu etukäteen valmiiksi ja talletettu tiedostoon, matriisi  $\mathbf{A}$  voidaan rakentaa nopeasti poimimalla tiedostosta kulloiseenkin analysointitehtävään mukaan otettavien kirjastospektrien väliset pistetulot. Seuraava vaihe on yhtälöryhmän (26) ratkaiseminen, jolloin saadaan kirjastospektrien kertoi-  
met  $x_{\text{opt}, i}$  seospektrin parhaiten selittävissä lineaarikombinaatiossa. Seoskaasun paine on nyt sama lineaarikombinaatio kirjastospektrien mittauspaineista, eli puhtaan kaasun  $i$  osapaine saadaan kertomalla sen mittauspaine kirjastospektrissä  $i$  kertoimella  $x_{\text{opt}, i}$ .

Yhtälöstä (23) nähdään, että ratkaisu  $\mathbf{x}_{\text{opt}}$  riippuu lineaarisesti tutkittavasta seospektristä  $\mathbf{s}$ . Tämä merkitsee, että mittauksessa oleva kohina aiheuttaa jokaiseen kertoi-  
meen  $x_{\text{opt}, i}$  virheen, joka voidaan tulkita normaalijakaumaa noudattavaksi satunnaismuuttujaksi. Tämä taas merkitsee, että kertoimille — ja tätä kautta myös osapaineille — voidaan laskea virherajoja. Koska virheet ovat normaalisti jakautuneita, niille ei kuitenkaan ole mahdollista laskea mitään absoluuttisia ylärajoja. Sen sijaan voidaan laskea kunkin osapaineen virheelle rajat, joiden sisään virhe jää annetulla todennäköisyydellä (esimerkiksi 90 %:n virherajat, jolloin todellinen osapaine on 90 %:n todennäköisyydellä sille ilmoitetuissa rajoissa). Näiden virherajojen laskemiseksi riittää tuntee mittauksessa olevan kohinan hajonta. Se voidaan havaita seospektrin "tyhjältä" alueelta. Toinen vaihtoehto on ottaa analyysiin mukaan sellaisiakin kirjastospektrejä, joita seospektrissä ei voi olla mukana, ja päätellä hajonnan arvo niille saatavista kertoimista.

Kuvassa 5 on havainnollistettu erään seospektrin  $\mathbf{s}$  analysointi. Kuvassa on piirretty itse seospektri, sen parhaiten selittävä analyysiin mukaan otettujen kirjastospektrien lineaarikombinaatio  $\mathbf{K} \mathbf{x}_{\text{opt}}$  sekä näiden erotusvektori  $\mathbf{s} - \mathbf{K} \mathbf{x}_{\text{opt}}$ . Kuten voidaan havaita, erotusspektri on puhdasta valkoista kohinaa vailla mitään rakennet-

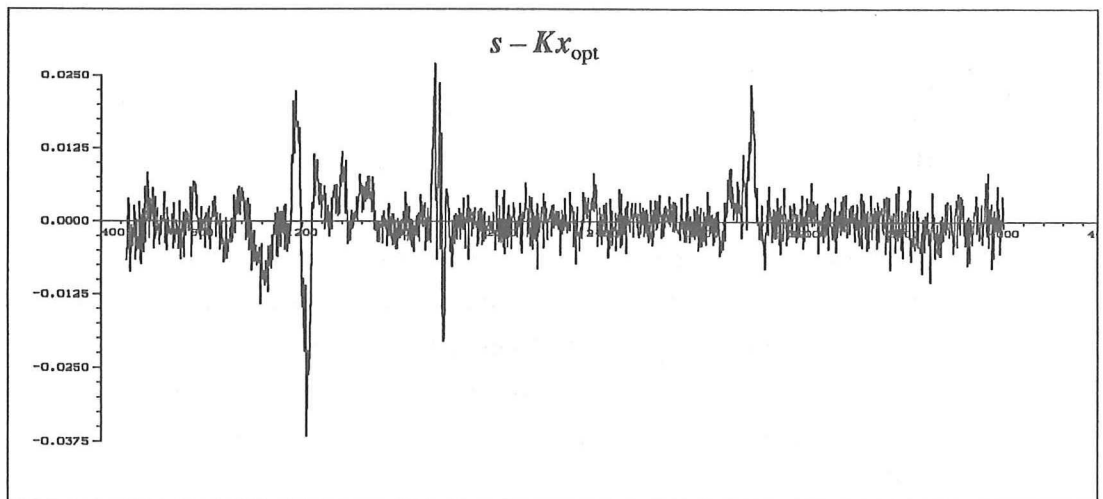
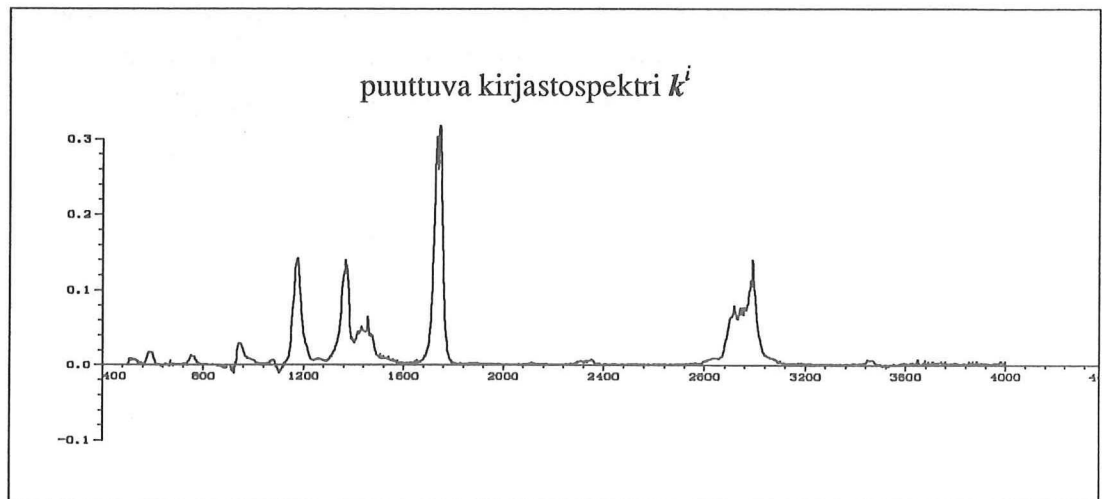
Yksittäisten molekyyli-spektrien kertoimet esitettäessä mitattu spektri niiden lineaarikombinaationa.

	<u>funktion nimi</u>	<u>kerroin</u>	<u>virheraja (50 %)</u>
tausta	No. 1: ykkösfunktio	0.0001	0.0001
	No. 2: vesi	-0.0062	0.0029
	No. 3: hiilidioksidi	-0.0002	0.0037
	No. 4: metanoli	-0.0013	0.0027
	No. 5: etanoli	0.0724	0.0023
	No. 6: 2-butanoni	0.2193	0.0017
	No. 7: kloroformi	-0.0011	0.0005
	No. 8: asetoni	1.2805	0.0028
	No. 9: tolueeni	0.0014	0.0015
	No. 10: metyyliasetaat	0.0006	0.0004
	No. 11: metyyliformiaatti	0.0035	0.0008
	No. 12: metyylipropionaatti	0.1351	0.0007



Yksittäisten molekyyli-spektrien kertoimet esitettäessä mitattu spektri niiden lineaarikombinaationa.

	<u>funktion nimi</u>	<u>kerroin</u>	<u>virheraja (50 %)</u>
tausta	No. 1: ykkösfunktio	-0.0001	0.0001
	No. 2: vesi	0.0249	0.0029
	No. 3: hiilidioksidi	-0.0197	0.0037
	No. 4: metanoli	0.0446	0.0027
	No. 5: etanoli	0.1184	0.0022
	No. 6: 2-butanoni	-----	-----
	No. 7: kloroformi	-0.0053	0.0005
	No. 8: asetoni	1.5193	0.0021
	No. 9: tolueeni	0.0112	0.0015
	No. 10: metyyliasetaat	-0.0098	0.0004
	No. 11: metyyliformiaatti	0.0512	0.0007
	No. 12: metyylipropionaatti	0.1111	0.0007



Kuva 5. (viereinen sivu) Seospektri  $s$ , seospektrin  $s$  parhaiten selittävä kirjastospektrien lineaarikombinaatio  $Kx_{\text{opt}}$  ja jäännösspektri  $s - Kx_{\text{opt}}$  (pystysuunnassa suurennettuna), joka jää selittämättä.

Kuva 6. (yllä) Esimerkki analyysistä, jossa analysoitava seospektri on muuten sama kuin kuvassa 5, mutta käytetystä kirjastospektrien joukosta on poistettu 2-butanonin spektri.

ta. Tämä merkitsee, että kaikki seosspektrissä oleva rakenne on mahdollista selittää käytössä olevilla kirjastospektreillä ja analyysi on onnistunut. Kuvassa on myös lueteltu kirjastospektrien kertoimet  $x_{\text{opt}, i}$  virherajoiheen. Tässä esimerkissä on laskettu 50 %:n virherajat. Analyysissä on mukana sellaisiakin kirjastospektrejä, joita vastaavia kaasuja seoksesta ei löydy. Näille analyysi on antanut itseisarvoltaan pieniä kertoimia, jotka ovat samaa suuruusluokkaa kuin niiden 50 %:n virherajat. Kolme ensimmäistä kirjastospekttriä on mukana pelkästään taustan poistamiseksi. Ne ovat interferogrammin virheistä syntyviä funktioita tai sellaisia ilmassa olevien molekyylien (lähinnä hiilidioksidi ja vesi) spektrejä, jotka näkyvät ilman näytettä suoritettavassa referenssimittauksessa. Näiden kertoimet voivat olla myös negatiivisia. Kuvassa 6 on esitetty, mitä tapahtuu, jos käytetyssä kirjastospektrien joukossa ei ole mukana kaikkia komponentteja, joita tutkittavassa seoksessa esiintyy. Kuten nähdään, kertoimet ovat muuttuneet huomattavasti, eivätkä virherajat ole enää luotettavia. Tällainen tilanne kuitenkin paljastuu siitä, että selittämättä jäänyt erotusspektri ei ole enää tasaista valkoista kohinaa, vaan siinä on rakennetta. Rakennetta taas esiintyy nimenomaan niillä aaltoluvuilla, joilla selittämättä jääneet spektriviivat ovat. Näin ollen erotusspekttriä voidaan käyttää osoittamaan, onko seoksessa tunnistamatta jääneitä komponentteja, sekä johtolankana arvattaessa, mitä ne voisivat olla. Kun lupaavimmat kandidaatit tunnistamatta jääneiksi komponenteiksi on valittu, ne lisätään kyseisessä analyysissä käytettävään kirjastospektrien joukkoon ja analyysi suoritetaan uudelleen. (Jos tunnettuja kirjastospektrejä on kertynyt paljon, kaikkia ei kannata ottaa mukaan jokaiseen analyysiin.) Tätä toistetaan, kunnes jäännöspektri on riittävällä tarkkuudella pelkkää rakenteetonta, valkoista kohinaa.

## 6 METSÄTEOLLISUUDEN HAJUAINEIDEN ANALYSOINTI JA SEURANTA

Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa oli selvitettävä, mitä tähän mennessä tiedetään selluloosatehtaiden ympäristössä hajua aiheuttavista yhdisteistä. Ruotsissa 1970-luvulla tehtyjen selvitysten mukaan neljä yhdistettä (rikkivety, metyyliimerkaptaani, dimetyylisulfidi ja dimetyylidisulfidi) aiheuttavat selluloosatehtaille tyypillisen hajun ja lisäksi selluloosatehtaan lähi-ilmatilassa esiintyy suuri joukko muita orgaanisia yhdisteitä.

Työn seuraava vaihe käsitti FTIR-spektrin mittaamisen edellä mainituista neljästä hajuhaitta-aineesta sekä joukosta muita selluloosatehtaiden lähiympäristöstä löydettyjä yhdisteitä.

Koska tämän esitutkimuksen tarkoituksena oli selvittää FTIR-spektroskopian käyttöä metsäteollisuuden hajuaineiden jatkuvaan analysointiin ja seurantaan kenttäolosuhteissa, näytteiden oli oltava kaasumaisia ja pitoisuuksiltaan pieniä. Näytetilana



käytettiin Helsingin yliopiston fysikaalisen kemian osastolta lainattua kaasukyvetiä, jossa absorptiomatkan pituus oli yksi metri. Kyvetin ikkunoiksi valittiin KBr- (kaliumbromidi-) tabletit. Koska työssä testattiin myös multikomponenttianalyysiä, mittauksissa kiinnitettiin huomiota myös seuraavien tekijöiden vaikutukseen

- 1) resoluutio ja ajojen lukumäärä yhdessä mittauksessa,
- 2) apodisointifunktio,
- 3) mittauspaine.

Tämän vuoksi mallispektrit mitattiin taulukon 1 osoittamalla kolmella eri menetelmällä

Taulukko 1. Spektrikirjaston mittausmenetelmät.

	ajojen lukumäärä	resoluutio	apodisointifunktion muoto	kyvetin tila
1)	100	4 cm <sup>-1</sup>	kolmio	alipaine
2)	100	4 cm <sup>-1</sup>	suorakaide	alipaine
3)	100	4 cm <sup>-1</sup>	suorakaide	täytetty tyypellä normaalipaineeseen

Parhaimmaksi osoittautui menetelmä kaksi. Tätä menetelmää käyttäen mitattiin taulukossa 2 esitettyjen 22 yhdisteen IR-spektri ja niistä sekä ykkösfunktiosta muodostettiin kirjasto tietokoneen massamuistiin.

Suurin ongelma kirjastospektrien ja seosspektrien mittaamisessa oli vuotava kaasukyveti. Vaikka kyvetin vuotojen selvittämiseen uhrattiin erittäin paljon aikaa (kyveti tutkittiin mm. kahteen kertaan Wihurin fysiikantutkimuslaboratoriossa) ei kyvetiä koskaan saatu täysin pitäväksi. Uuden kyvetin hankkiminen ei myöskään ollut mahdollista noin 60 000 mk:n hintansa vuoksi. Vuotavan kyvetin takia muutamissa mallispektreissä voidaan havaita heikot veden ja hiilidioksidin absorptiovyöt. Tällaiset heikot epäpuhtausvyöt eivät kuitenkaan häiritse analyysiä, jos veden ja hiilidioksidin pitoisuuksia ei tarvitse tuntea ja jos niiden poistamiseksi spektristä on olemassa riittävän hyvät kirjastospektrit. Niinpä mukaan otettiin kaksi eri veden ja hiilidioksidin seosta: ilma1 ja ilma2.

Näytteet valmistettiin seuraavasti: Vakuumilinja, johon oli liitetty vakuumpumppu, vakuumimittari, näytekoeputki sekä kaasukyveti, tyhjiöitiin ensin 0,2 mbar:n paineeseen. Näytekoeputki oli tätä ennen jäähdytetty nestemäisen typen lämpötilaan.

Taulukko 2. Spektrikirjastoon mukaan otetut yhdisteet.

$\alpha$ -pineeni	asetoni	bentseeni
2-butanoni	dimetyylidisulfidi	dimetyylisulfidi
etanoli	kloroformi	metanoli
metyyliasettaatti	metyyliformiaatti	metyylimerkaptaani
metyylipropionaatti	paraksyleeni	rikkivety
tiofeeni	tiomaitohappo	tolueeni
ykkösfunktio	hiilidioksidi	vesi
ilma1	ilma2	

Kun 0,2 mbar:n paine oli saavutettu, mitattiin taustaspektri tyhjästä kyvetistä. Tämän jälkeen vakuuulinja tyhjiöitiin uudelleen 0,2 mbar:n paineeseen, nestetypijäähdytys poistettiin ja näytettä lämmitettiin, kunnes vakuuulinjassa oli sopiva paine (1,5—18 mbar). Sopiva paine taas riippui mitattavasta näytteestä. Mitä voimakkaampi IR-absorboija näyte oli, sen pienempi paine vaadittiin, ja päinvastoin. Ehtona käyttökelpoisen spektrin saamiselle nimittäin oli, että spektrin intensiivisimmän juovan oli oltava alle yhden absorbanssiyksikön. Kirjastospektrit on esitetty liitteessä 1.

Työn toisessa vaiheessa testattiin multikomponenttianalyysiin kehitettyä tietokoneohjelmaa valmistamalla erilaisia seoksia yhdisteistä, jotka edellä oli mitattu kirjastospektreiksi. Erityisesti tässä vaiheessa tulivat esiin vuotavan kaasukyvetin haitat. Kun yritettiin valmistaa seos siten, että kyvetiin lisättiin yksi yhdiste kerrallaan osapaineen kontrolloimiseksi, venyi näytteseoksen valmistukseen käytetty aika niin pitkäksi, että taustaspektrin ja näytespektrin vesi- ja hiilidioksimäärät eivät enää vastanneet toisiaan. Spektrissä saattoi esiintyä mm. hyvin suuria negatiivisia absorptiovoimia, joten tästä menetelmästä ja sen myötä osapaineiden kontrolloinnista oli luovuttava.

Tämän vuoksi päädyttiin valmistamaan kaasuseoksia siten, että ne höyrystettiin suoraan nesteseoksesta kaasukyvetiin. Kuvassa 7 (sivulla 26) on esitetty yksi tällä tavoin mitattu seospektri ja kuvassa 8 (sivulla 26) multikomponenttianalyysin antamat tulokset seoksen koostumuksesta.

Edellä mainittuun kaasuseokseen valittiin viisi yhdistettä: dimetyylisulfidi, dimetyylidisulfidi, asetoni, bentseeni ja metyyliasettaatti. Multikomponenttianalyysi antoikin suurimmat kertoimet juuri näille yhdisteille. Yksi poikkeus on kuitenkin huomattava: 2-butanonin kerroin on merkittävä, vaikka seoksessa ei kyseistä yhdistettä ollutkaan. Tämä merkitsee sitä, että kirjastospektrien ja seospektrin mittausolosuhteet eivät ole

olleet riittävällä tarkkuudella samoja tai että seoksessa on ollut mukana myös jotakin tunnistamatta jäänyttä yhdistettä. Tällainen tilanne voidaan kuitenkin tunnistaa tutkimalla jäännösspektriä, kuten hieman myöhemmin selitetään.

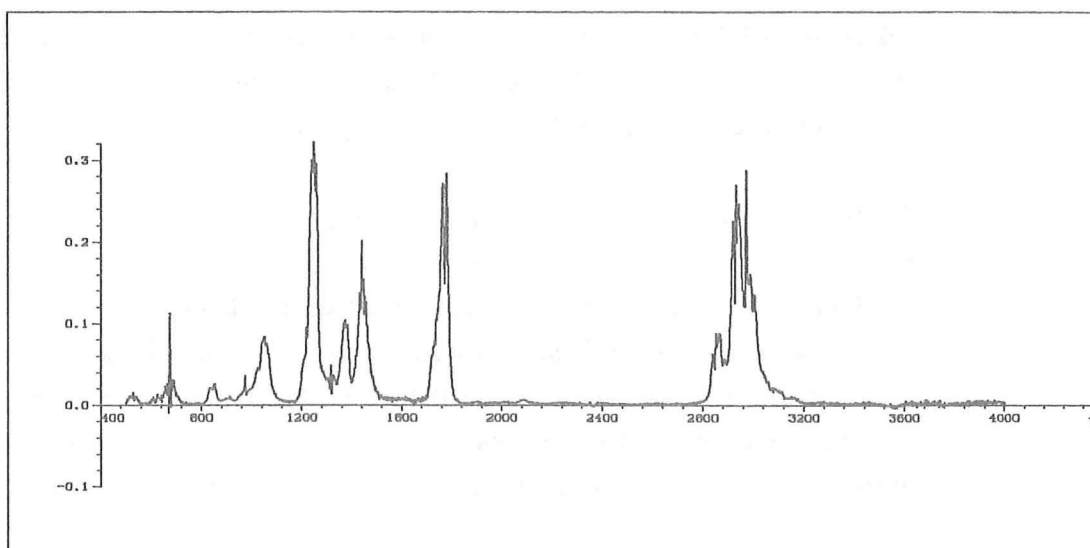
Edellä esitetyn seoksen komponentit ovat kaikki infrapunasäteilyä tehokkaasti absorboivia. Kun analysoitiin sellaisia seoksia, joissa yhtenä komponenttina oli rikkivety, sitä ei pystytty kertaakaan havaitsemaan käytetyllä välineistöllä. Puhtaan rikkivedyn mittausta osoitti, että kaasukyvetiin vaaditaan noin 18 mbar:n paine, ennen kuin intensiivisin absorptiovyö on 0,4 absorbanssiyksikköä. Rikkivedyn mittaamiseen varsinkin pienissä pitoisuuksissa vaaditaan tämän vuoksi huomattavasti pitempi absorptiomatka, kuin mihin nyt käytössä ollut kaasukyveti antoi mahdollisuuden.

Tässä esitutkimuksessa saadut tulokset osoittavat, että nyt testattu menetelmä on laboratorio-olosuhteissa käyttökelpoinen. Sen soveltuvuus kenttäolosuhteisiin jää mahdollisten jatkotutkimusten selvitettäväksi.

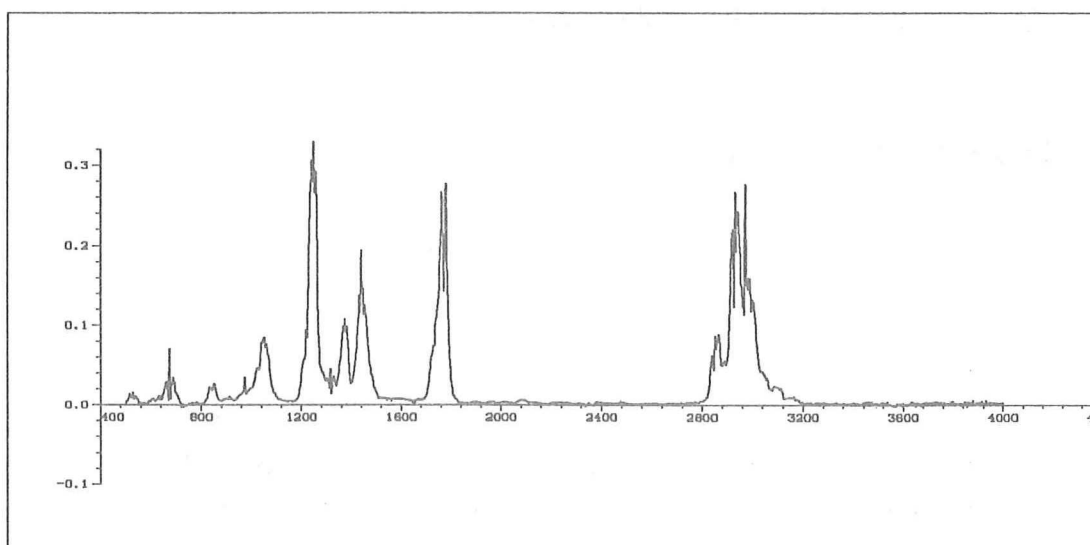
## 7 HAJUAINEIDEN MULTIKOMONENTTIANALYYSI

Tässä luvussa esitetyssä komponenttialyysissä seospektrin (kuva 7) selittämiseen on käytetty ykkösfunktion ja 22:n kirjastospektrin muodostamaa joukkoa. Nämä spektrit on lueteltu taulukossa 2 ja ne ovat piirrettyinä liitteessä 1. Neljä viimeistä spektriä — vesi, hiilidioksidi, ilma1 ja ilma2 — ja ykkösfunktio ovat taustaspektrejä, joiden tehtävänä on poistaa analyysiä häiritsevä taustaspektri mahdollisimman tarkasti. Koska hiilidioksidi ja varsinkin vesi ovat hyvin hankalia poistettavia, näiden puhtaiden spektrien lisäksi mukaan on otettu spektrit ilma1 ja ilma2, joissa on vesihöyryä ja hiilidioksidia eri seossuhteissa. Kuvassa 8 on piirrettynä seospektrin parhaiten selittävä, näiden 23:n kirjastospektrin lineaarikombinaatio.

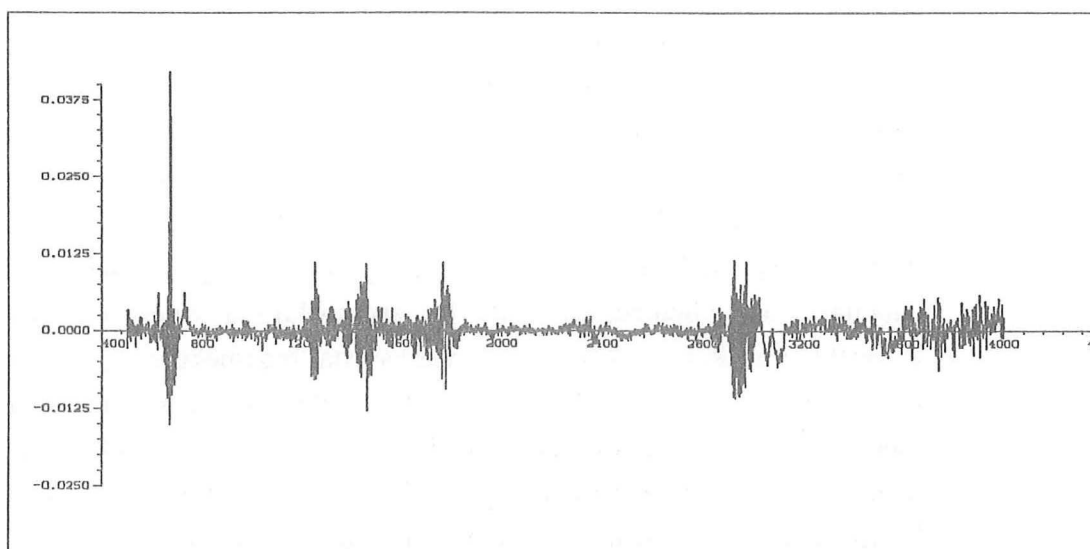
Kuten jäännösspektristä (kuva 9) voidaan havaita, veden ja hiilidioksidin spektriviivojen kohdalle on tästäkin huolimatta jäänyt rakennetta, jota ei ole mahdollista selittää käytettyjen kirjastospektrien avulla. Perimmäinen syy tähän on mittauksissa käytetty liian korkea resoluutio. Vastoin yleistä käsitystä komponenttialyysi onnistuu parhaiten käytettäessä hyvin matalaa resoluutiota. Korkealla resoluutiolla mitatuissa spektreissä spektriviivoja on hyvin paljon ja ne ovat hyvin korkeita ja kapeita, mikä aiheuttaa sen, että jos seospektrissä viivojen paikat tai leveydet eroavat hiemankin kirjastospektrien vastaavista, seospektrin täydellinen selittäminen käy mahdottomaksi. Matalaresoluutioisten spektrien leveät ja loivareunaiset viivanmuodot taas ovat huomattavasti epäherkempiä tällaiselle epäyhtenäisyydelle. On olemassa myös muita, painavampia, syitä sille, miksi komponenttialyysissä tulisi käyttää mahdollisimman alhaista resoluutiota. Tässä kokeessa käytetty resoluutio on ollut noin  $2\text{ cm}^{-1}$ . Myös aaltoluvun  $3\,000\text{ cm}^{-1}$  ympäristössä — jossa ei ole veden eikä hiilidioksidin värähdysvöitä — seospektrissä on ollut selittämätöntä rakennetta.



Kuva 7. Mitattu hajuaineseosspektri.



Kuva 8. Hajuaineseosspektrin parhaiten selittävä lineaarikombinaatio.



Kuva 9. Hajuaineseosspektrin ja sen parhaiten selittävän lineaarikombinaation erotus- eli jäännösspektri pystysuunnassa suurennettuna.

Taulukko 3. Hajuaineiden multikomponenttianalyysin antamat kertoimet 50 %:n (v. r. 50 %) ja 90 %:n (v. r. 90 %) virherajoiheen.

	funktion nimi	kerroin	v. r. (50 %)	v. r. (90 %)
No. 1:	ykkösfunktio	0.0010	0.0001	0.0002
No. 2:	vesi	0.0853	0.0138	0.0337
No. 3:	hiilidioksidi	-0.0697	0.0189	0.0460
No. 4:	ilma1	-0.1203	0.0135	0.0329
No. 5:	ilma2	0.0029	0.0177	0.0431
No. 6:	metanoli	-0.0063	0.0030	0.0074
No. 7:	etanoli	-0.0021	0.0024	0.0058
No. 8:	rikkivety	0.0040	0.0007	0.0017
No. 9:	dimetyylisulfidi	0.7839	0.0023	0.0057
No. 10:	dimetyylidisulfidi	0.0167	0.0018	0.0043
No. 11:	asetoni	0.4687	0.0029	0.0071
No. 12:	tolueeni	-0.0241	0.0023	0.0057
No. 13:	tiofeeni	0.0030	0.0010	0.0024
No. 14:	kloroformi	-0.0079	0.0005	0.0012
No. 15:	2-butanoni	0.0280	0.0018	0.0045
No. 16:	tiomaitohappo	0.0127	0.0058	0.0142
No. 17:	alfa-pineeni	0.0016	0.0009	0.0021
No. 18:	paraksyleeni	-0.0069	0.0025	0.0061
No. 19:	bentseeni	0.1196	0.0012	0.0030
No. 20:	metyylimerkaptani	-0.0180	0.0055	0.0133
No. 21:	metyyliasetaatti	0.3150	0.0004	0.0009
No. 22:	metyyliformiaatti	0.0003	0.0008	0.0020
No. 23:	metyylipropionaatti	-0.0016	0.0007	0.0017

Taulukko 4. Hajuaineiden multikomponenttianalyysin antamat parhaat ei-negatiiviset kertoimet.

	funktion nimi	kerroin
No. 1:	ykkösfunktio	0.0005
No. 2:	vesi	0.0872
No. 3:	hiilidioksidi	-0.0637
No. 4:	ilma1	-0.1207
No. 5:	ilma2	0.0041
No. 6:	metanoli	0.0000
No. 7:	etanoli	0.0000
No. 8:	rikkivety	0.0048
No. 9:	dimetyylisulfidi	0.7692
No. 10:	dimetyylidisulfidi	0.0199
No. 11:	asetoni	0.4638
No. 12:	tolueeni	0.0000
No. 13:	tiofeeni	0.0000
No. 14:	kloroformi	0.0000
No. 15:	2-butanoni	0.0286
No. 16:	tiomaitohappo	0.0141
No. 17:	alfa-pineeni	0.0000
No. 18:	paraksyleeni	0.0000
No. 19:	bentseeni	0.1111
No. 20:	metyylimerkaptani	0.0000
No. 21:	metyyliasetaatti	0.3145
No. 22:	metyyliformiaatti	0.0000
No. 23:	metyylipropionaatti	0.0000



Tämä voi jälleen olla seurausta käytetystä liian korkeasta resoluutiosta, mutta mahdollisesti myös siitä, että seoksessa on ollut jotakin tuntematonta komponenttia, jonka spektri ei ole mukana käytetyssä kirjastospektrijoukossa.

Jäännösspektri antaa siis aiheen olettaa, että saadut virherajat eivät ole luotettavia. Tästäkin huolimatta testianalyysi on onnistunut varsin hyvin, sillä seoksessa oli dimetyylisulfidia, dimetyylidisulfidia, asetonia, bentseeniä ja metyyliasetaattia, joiden kaikkien kertoimet taulukossa 3 ovat merkittävästi suurempia kuin virherajansa. Sen sijaan niillä kaasuilla, joita seoksessa ei ollut mukana, on positiivisia tai negatiivisia kertoimia, jotka ovat enintään samaa suuruusluokkaa kuin 50 %:n virherajansa. Ainoastaan tolueni ja varsinkin 2-butanoni muodostavat poikkeuksen. Niillä on virherajoihinsa nähden merkittävät kertoimet, vaikka kumpaakaan ei seoksessa pitänyt olla. Tämä on kuitenkin ymmärrettävää, sillä tutkittavaa seospekttriä ei ollut mahdollista selittää täydellisesti käytettyjen kirjastospektrien avulla, kuten jäännösspektristä voitiin selvästi havaita. On myös mahdollista, että näitä kaasuja on jäänyt kyvetiin aiemmista mittauksista ja ne ovat näkyneet joko referenssispekttriä tai varsinaista seospekttriä mitattaessa.

Taulukossa 4 on lopuksi esitetty analyysitehtävälle paras ei-negatiivinen ratkaisu. Tämä merkitsee sellaisia ei-negatiivisia kirjastospektrien kertoimia, jotka parhaiten selittävät tutkittavan seospekttrin. Todellisuudessa minkään puhtaan kaasun osapaine seoksessa ei voi olla negatiivinen. Näin ollen voimme lisätä ratkaisuun informaatiota ottamalla myös ei-negatiivisuusehdon huomioon. Ehto ei kuitenkaan päde taustaspektreille, sillä on täysin mahdollista, että esimerkiksi hiilidioksidia on ollut referenssispekttriä mitattaessa läsnä suurempi määrä kuin itse seospekttriä mitattaessa. Tällöin sen kertoimen tuleekin olla negatiivinen. Tämän vuoksi taustaspektreille on sallittu myös negatiiviset kertoimet.

## 8 YHTEENVETO

Tässä työssä sovellettiin FTIR-spektroskopiaa metsäteollisuuden hajuaineiden havaitsemiseen. Menetelmällä on suuria periaatteellisia etuja: se on herkkä kaikille kyseeseen tuleville kaasuille, ja helppo automatisoida. Suuren informaation sisältönsä ansiosta infrapunaspekttrissä on aina myös tieto hajukaasujen tarkoista osapaineista tutkittavassa seoksessa. Tämän tiedon saaminen spektristä vaatii kuitenkin tähän tarkoitukseen optimoidun interferometrin sekä paljon laskentatyötä. Tarvittavat laskentamenetelmät kehitettiin itse, mutta mittalaitteena jouduttiin käyttämään kaupallista standardi-interferometriä. Siitä huolimatta FTIR-analyysi osoitti toimivuutensa. Yhden ainoan mittauksen analysointi nimittäin paljasti samalla kertaa kaikki tutkittavassa seoksessa olleet komponentit. Useissa mittauksissa toleranssit eivät kuitenkaan vielä olleet tyydyttäviä. Tämä lienee johtunut mittalaitteen epäoptimaalisista parametreista ja mahdollisesti myös tuntemattomien kaasujen läsnäolosta

kyseisissä seoksissa. Tällainen tilanne on kuitenkin helppo tunnistaa aina, kun se esiintyy, joten luotettava ja epäluotettava mittausta pystytään erottamaan toisistaan. Onnistuneessa analyysissä komponenttikaasujen osapaineille pystytään laskemaan myös virherajat, mikä on käytännön mittauksissa hyvin tärkeä seikka.

Mittaukset suoritettiin laboratorio-olosuhteissa, mutta uskomme FTIR-analyysin olevan paras mahdollinen kaasuanalysointimenetelmä myös kenttäolosuhteissa. Varsinkin automaattisissa seuranta-asemissa se olisi ylivoimainen. Menetelmää ollaankin jo soveltamassa teollisuuden savukaasujen seurantaan. Tätä varten on Turun yliopiston ja TEMET Instruments Oy:n yhteistyönä kehitetty kannettava FTIR-kaasu-analysaattori, joka soveltuu myös savupiippuihin sijoitettavaksi.

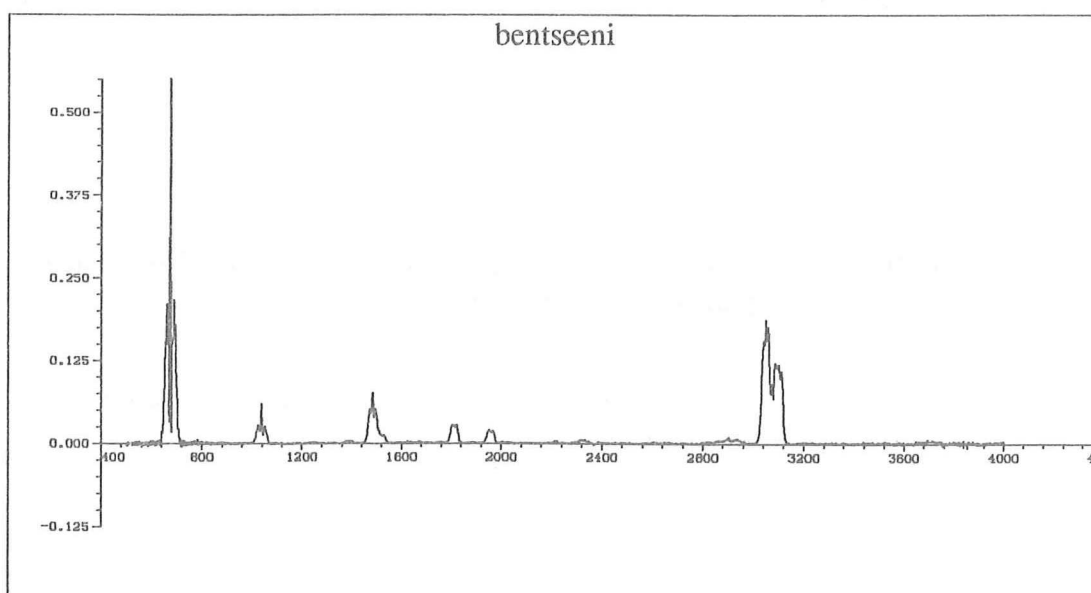
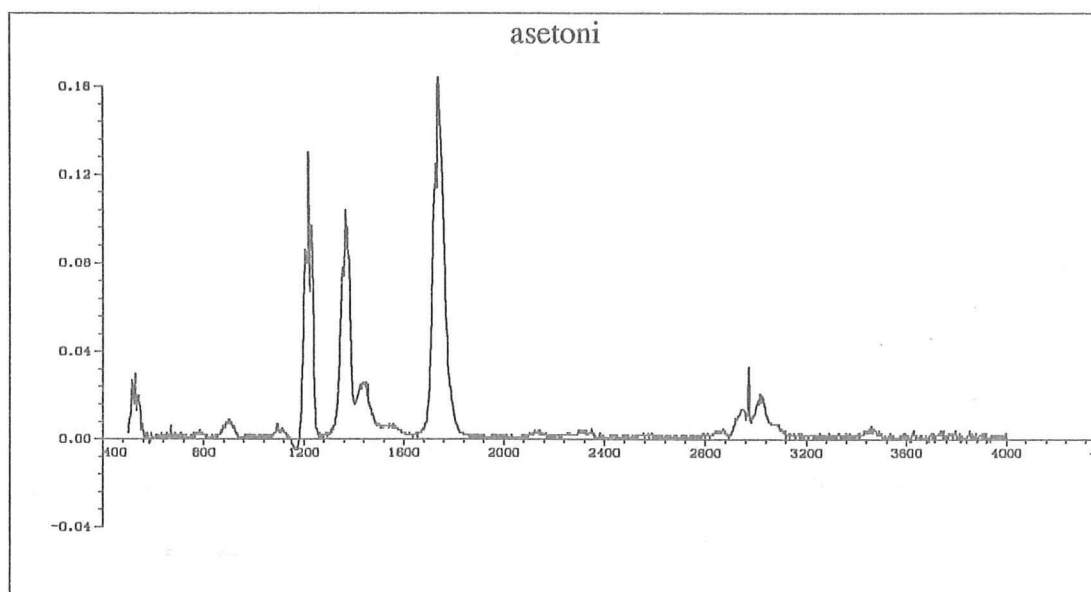
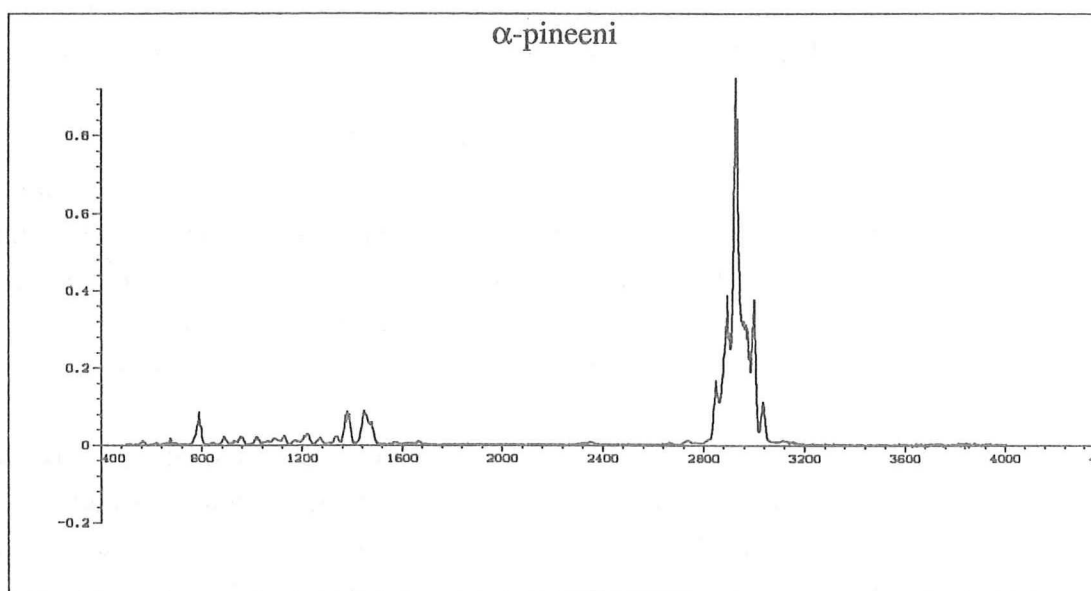
Laitteen prototyyppiä on jo testattu VTT:n LVI-tekniikan laboratoriossa savukaasujen mittaamiseen, ja tulokset ovat olleet lupaavia. Lähitulevaisuudessa laitteella on tarkoituksena tehdä kenttäolosuhteissa ilmansaastemittauksia, joissa mitattavat pitoisuudet ovat hyvin pieniä verrattuna päästöjen pitoisuuksiin.

Menetelmää on myöskin testattu USA:ssa ilmansaasteiden mittauksessa. Tällöin todettiin, että menetelmällä voidaan mitata ilmansaasteita suoraan ulkoilmasta aina ppb:n ( $10^{-9}$ ) konsentraatiotasolle saakka.

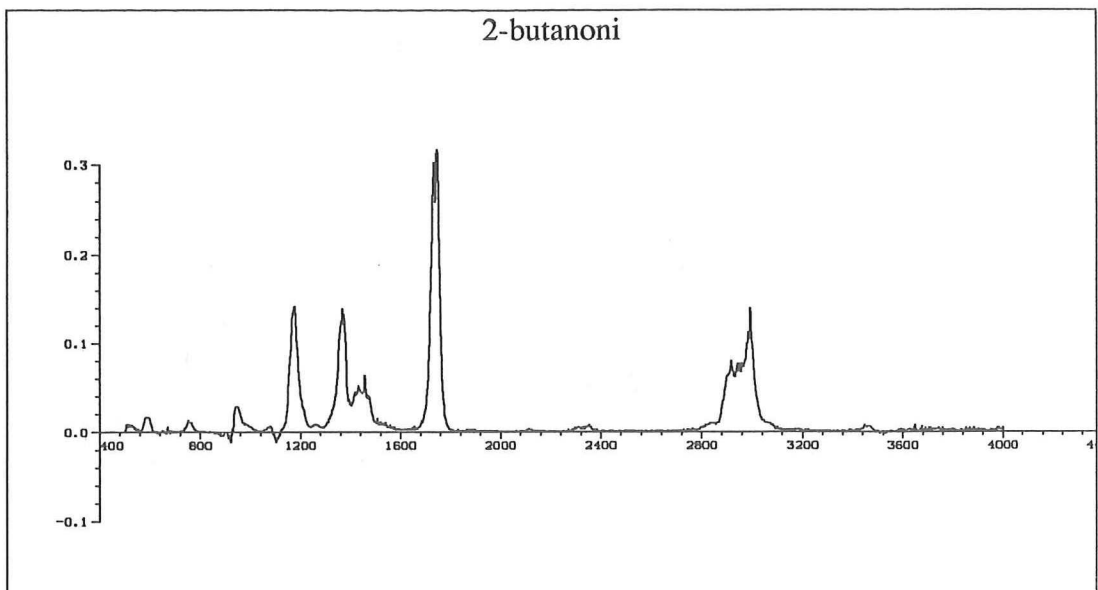
## KIRJALLISUUS

- Barrow, Gordon M., *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- Bracewell, R. M., *The Fourier Transform and Its Applications*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- Brigham, E. O., *The Fast Fourier Transform*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1974.
- Griffits, Peter R. and de Haseth, James A., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Wiley, New York, 1986.
- Saarinen, Pekka, FTIR-spektroskopia ja kaasuseosten monikomponenttianalyysi, *Kemia-Kemi* 18, 412—418, 1991.
- Saarinen, Pekka and Kauppinen, Jyrki, Multicomponent Analysis of FT-IR Spectra, *Applied Spectroscopy* 45, 953—963, 1991.

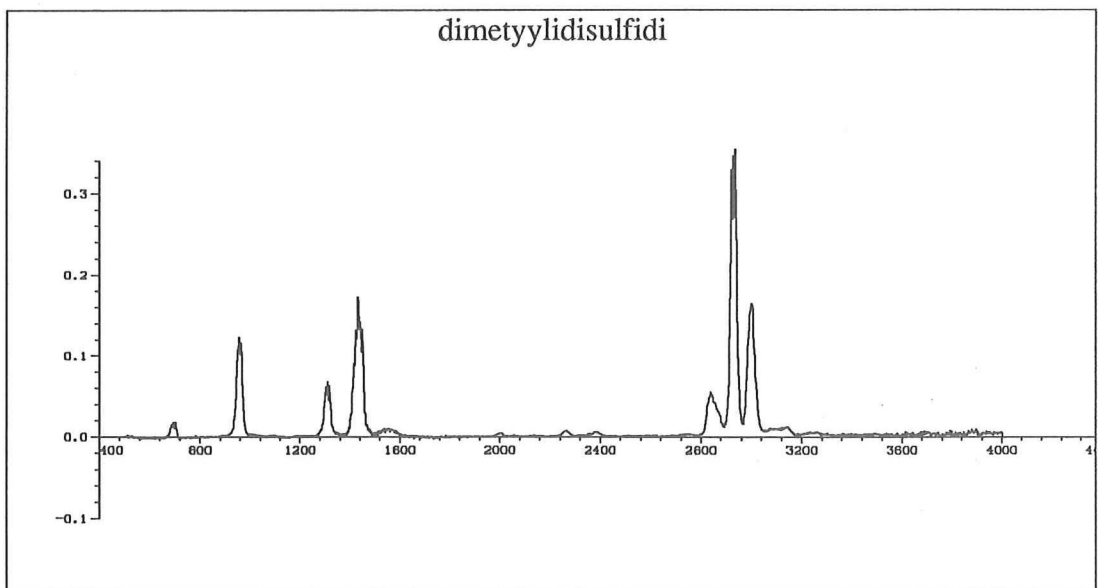
## LIITE 1. HAJUHAITTA-AINEIDEN SPEKTRIT



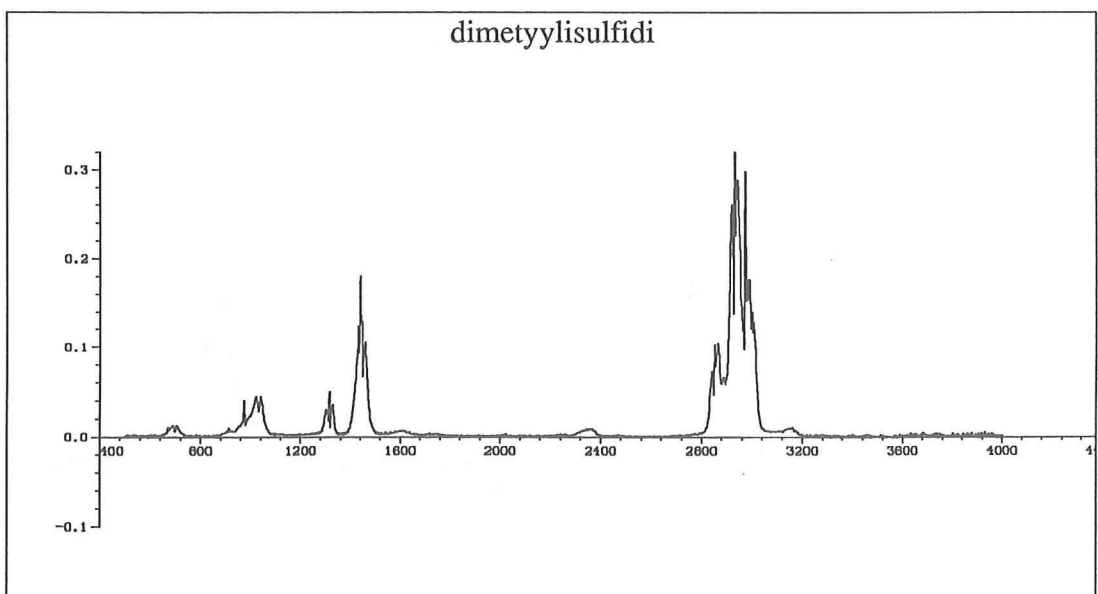
2-butanoni

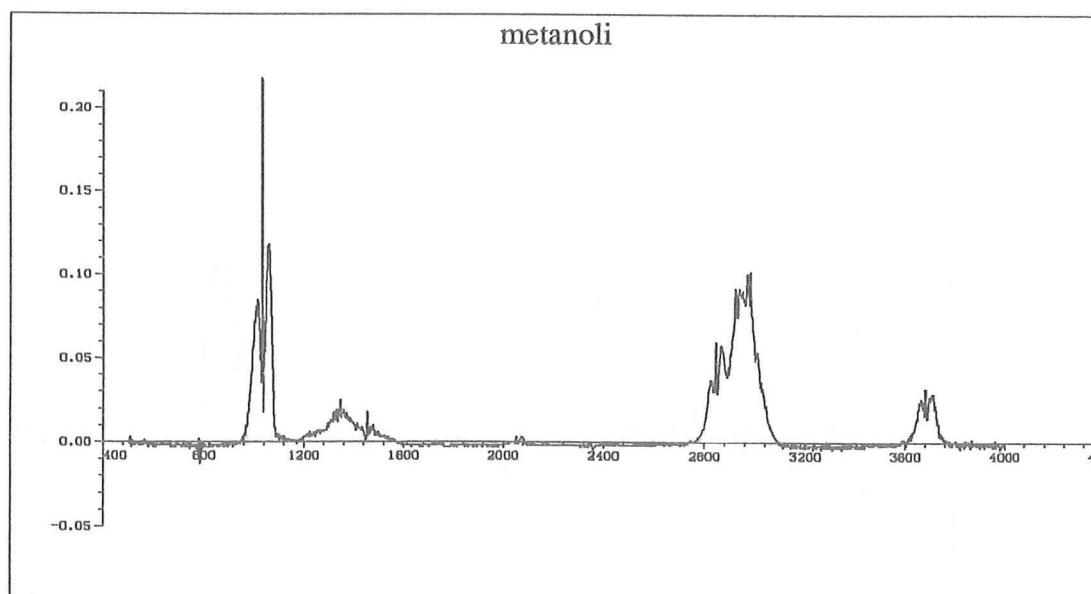
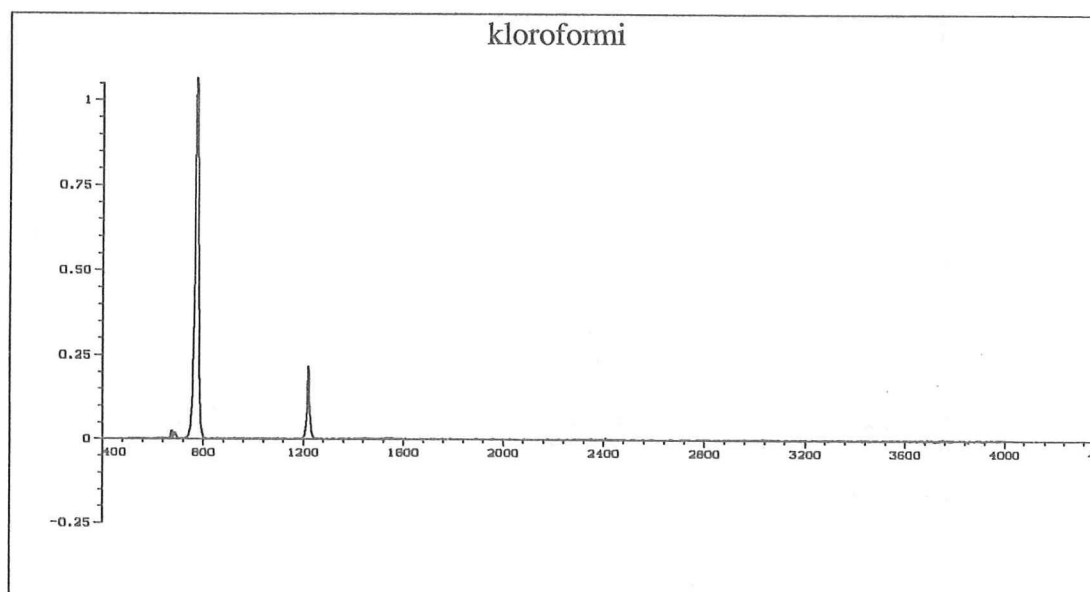
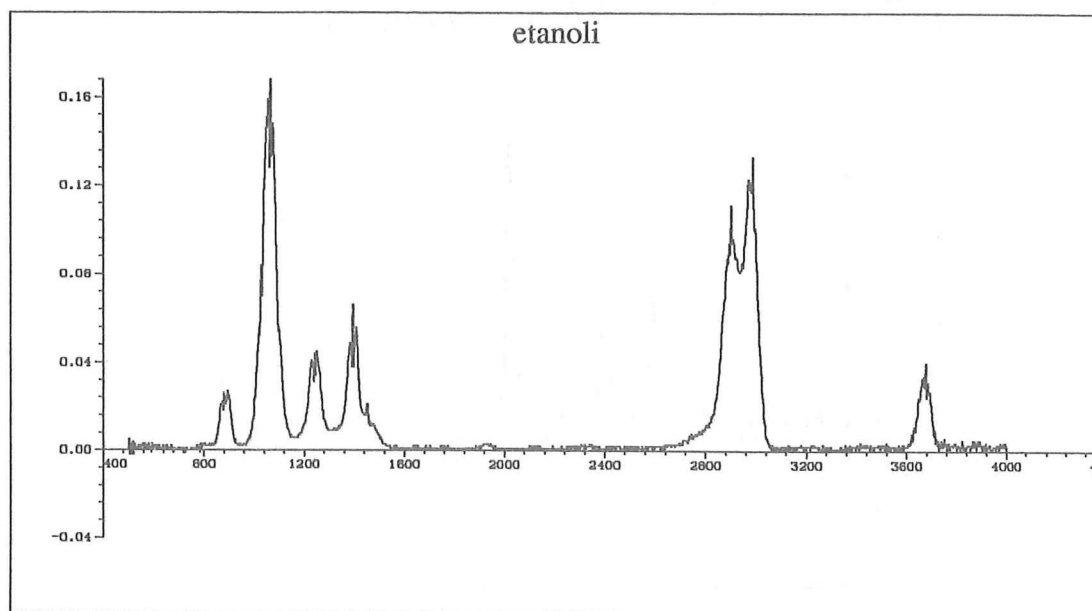


dimetyylidisulfidi

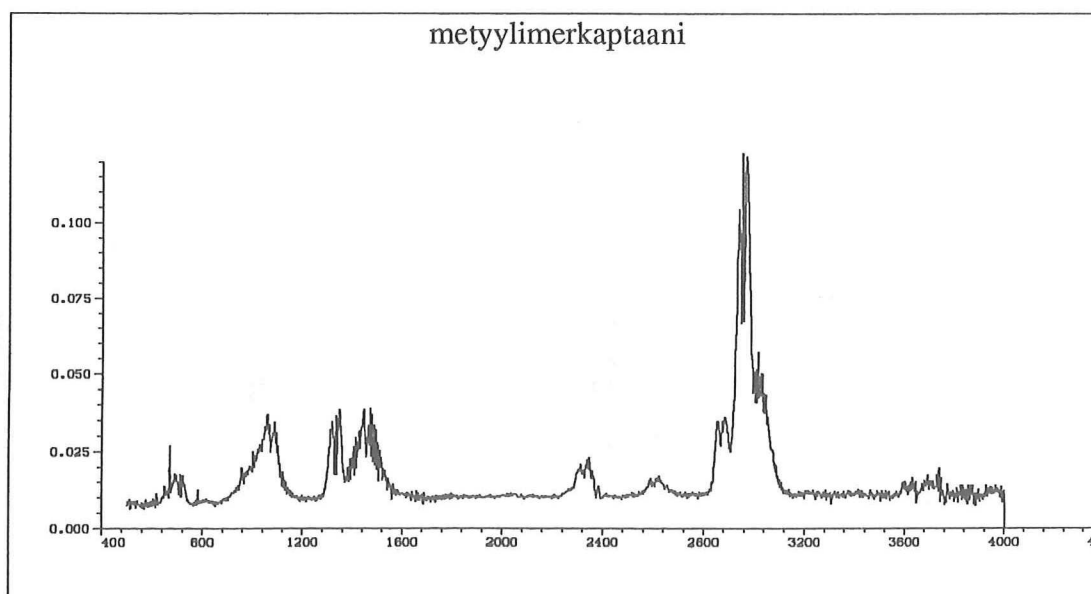
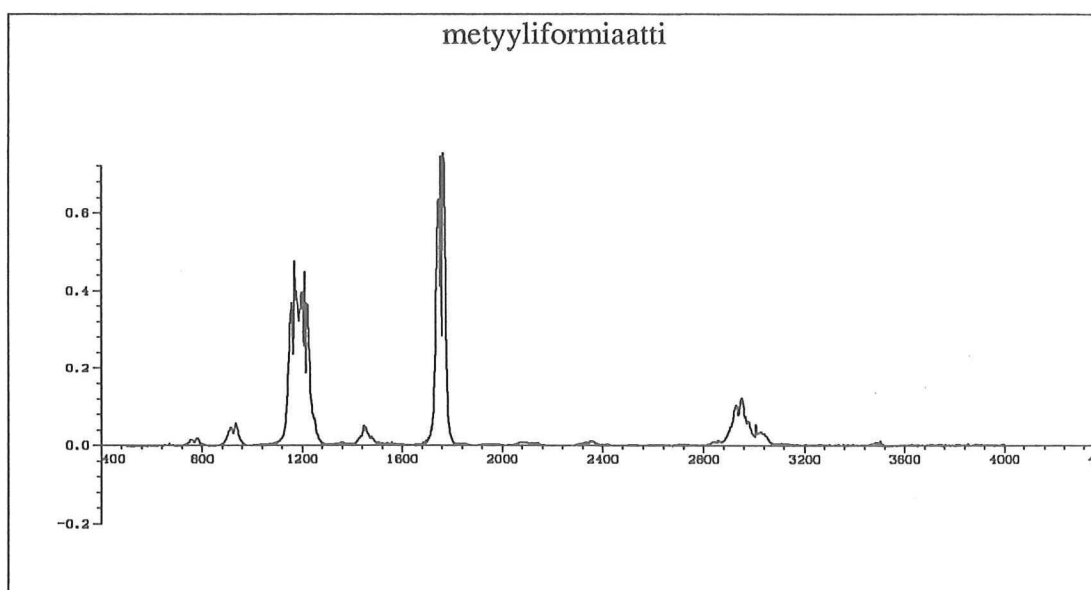
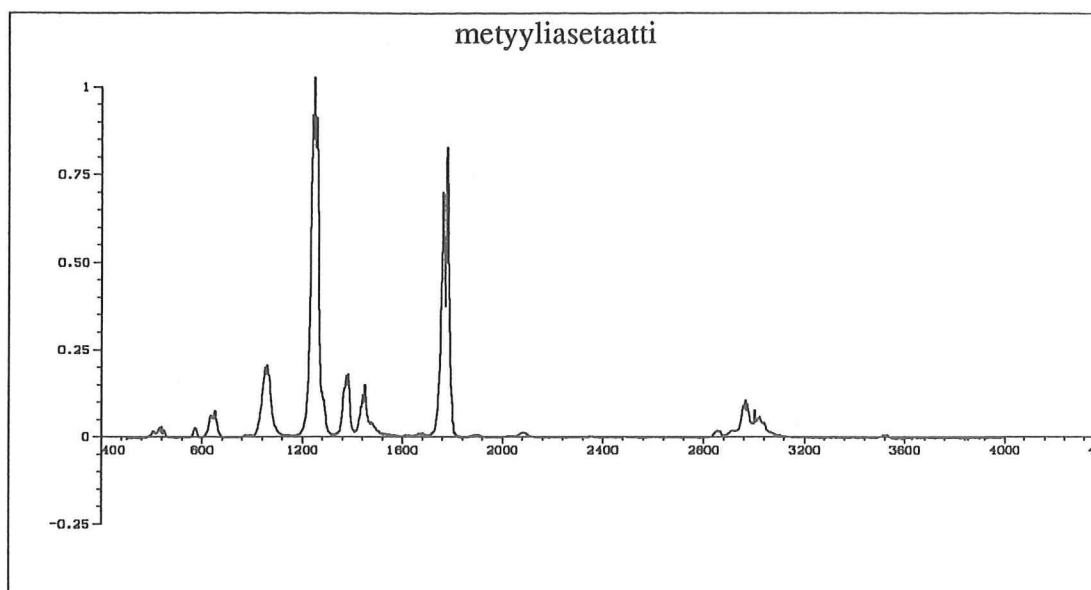


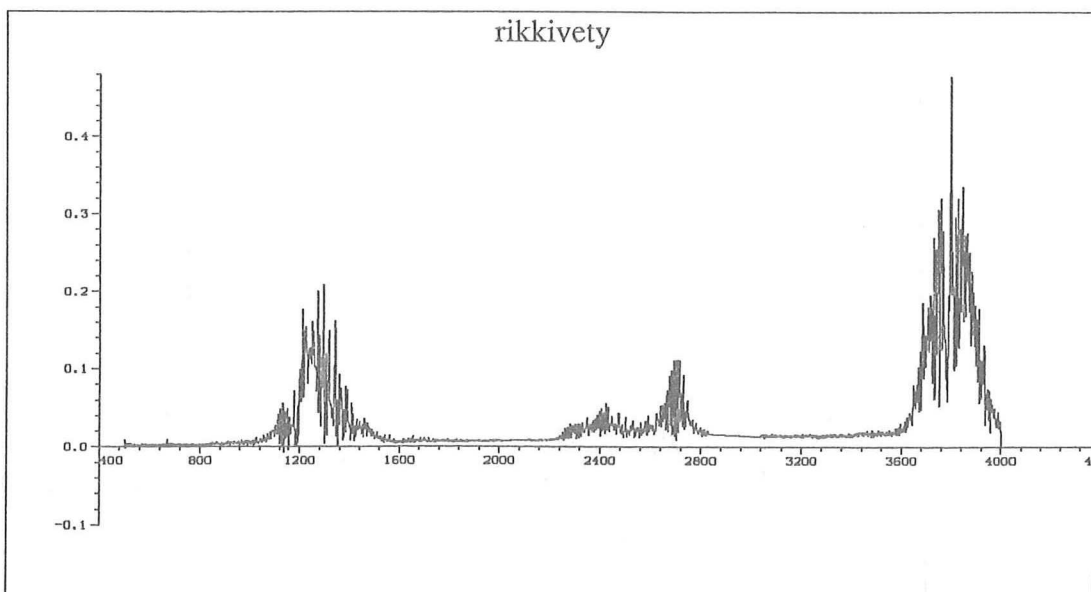
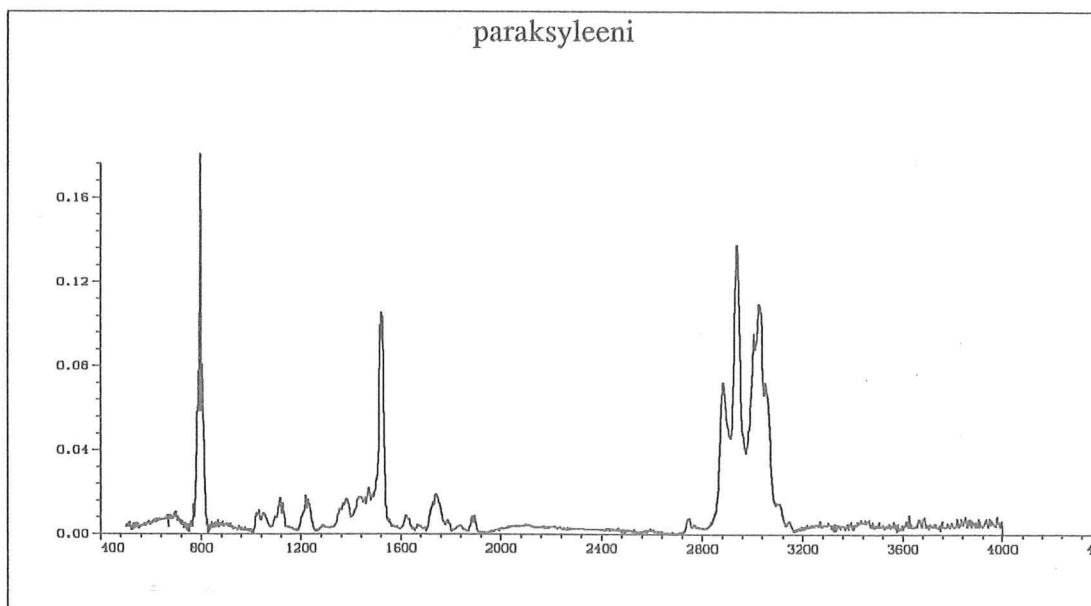
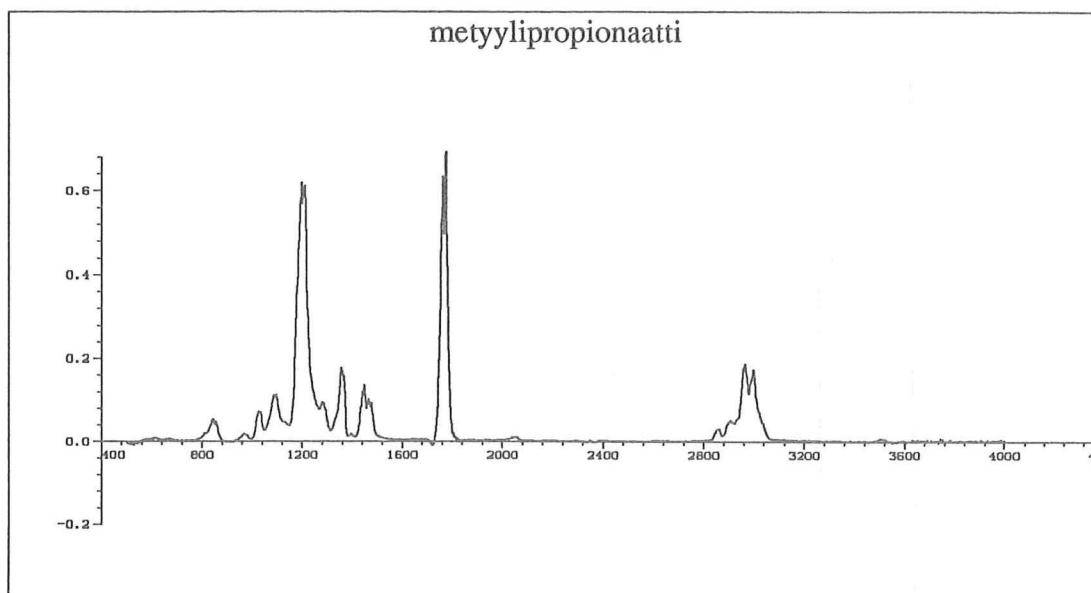
dimetyylisulfidi

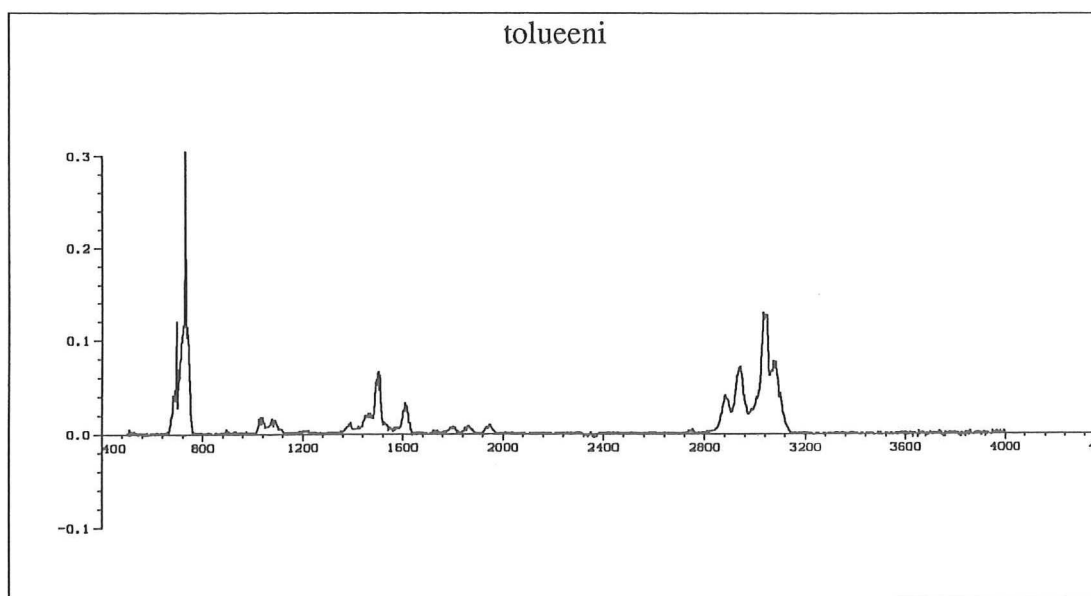
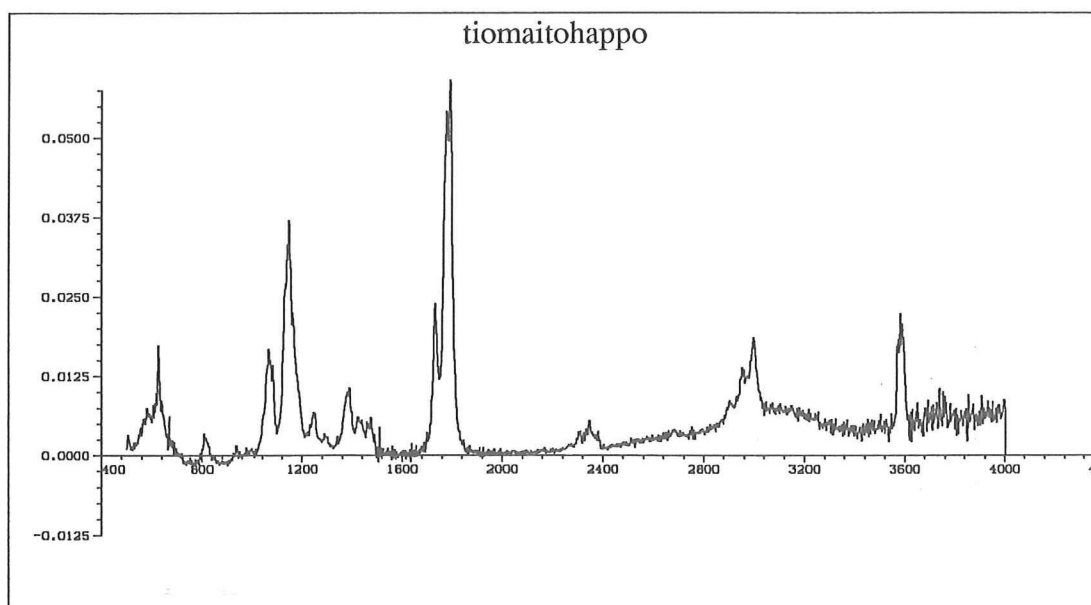
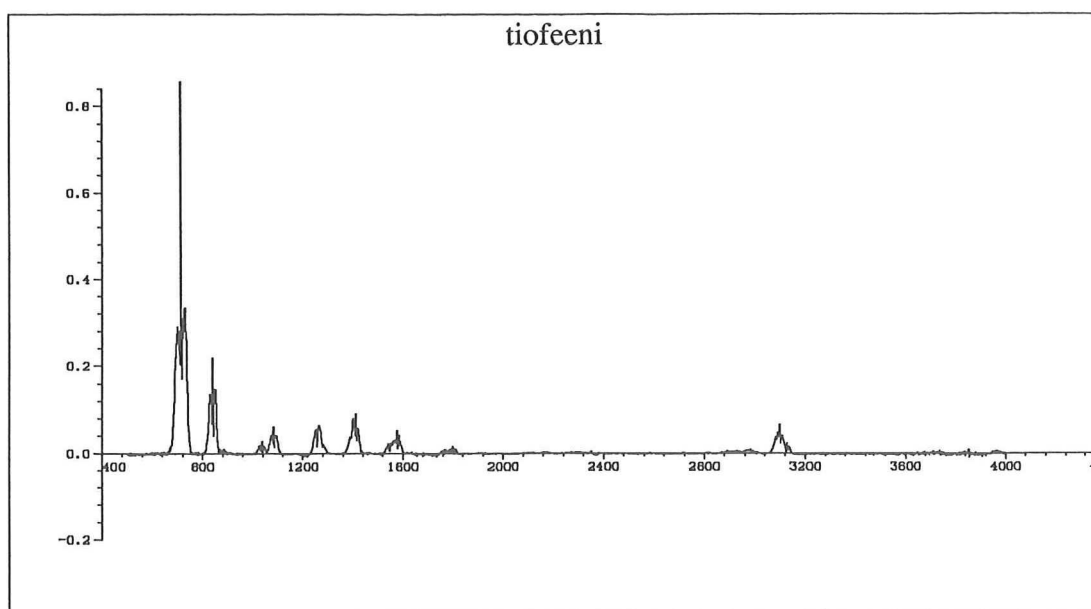














## **SYTYKE 5**

## **BIOLIETTEEN POLTTO**

Olli Välttilä

Oy Keskuslaboratorio – Centralllaboratorium Ab  
Tekniikantie 2  
02151 ESPOO





Julkaisija  
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä  
Syyskuu 1993

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)  
Olli Välttilä

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)  
Biolietteen poltto

Julkaisun laji  
Tutkimusraportti

Toimeksiantaja

Toimielimen asettamispvm

Julkaisun osat

#### Tiivistelmä

Metsäteollisuuden jätevesien aktiivilietepuhdistuksessa muodostuu suuret määrät biolietettä. Vähän yli kolmasosa siitä tulee olemaan peräisin valkaistua sellua valmistavien tehtaiden jäteveden puhdistuksesta. Vaikka sellutehtailla muodostuvan biolietteen klooripitoisuus on alhaisempi kuin yhdyskuntajätteen, on mahdollista, että poltossa syntyy kloorautuneita yhdisteitä. Siksi tutkittiin valkaistua sulfaattisellua valmistavien tehtaiden biolietteen ja kuoren yhteispolttoa. Tehdasmitassa suoritetuissa kokeissa kerättiin näytteet savukaasuista ja tuhista. Tutkimuksen pääpaino oli kloorautuneiden dioksiinien, fenolien ja bentseenien sekä PCB-yhdisteiden määrittämisessä.

Tulosten mukaan lietteen poltto voi aiheuttaa kloorautuneiden yhdisteiden muodostumista määrien ollessa yksilöllisesti erilaiset eri kuorikattiloilla. Savukaasuista mitattujen kloorautuneiden dioksiinien pitoisuudet olivat pienemmät kuin vanhoille jätteenpolttolaitoksille Ruotsissa esitetyt ohjearvot. Kaikki tutkitut kuorikattilat olivat vanhoja ja osa muutettu vanhoista jäteliemikattiloista. Siksi on oletettavissa, että uusissa kehittyntä polttotekniikkaa soveltavissa kattiloissa riski kloorautuneiden yhdisteiden muodostumiseen on tässä mitattua pienempi. Lietteiden klooripitoisuuden pienentyessä sellutehtaiden valkaisu- ja kloorausprosessien muuttuessa tämä riski myös pienenee.

Savukaasujen raskasmetallipitoisuudet olivat alhaiset eikä lietteen poltto aiheuttanut merkittäviä muutoksia tavanomaisissa savukaasuista mitattavissa suureissa.

#### Asiasanat (avainsanat)

Massa- ja paperiteollisuus, jätevesiliete, kuori, poltto, ilman saastuminen, tuhka, dioksiinit, klooratut yhdisteet

#### Muut tiedot

Suomen metsäteollisuuden ympäristönsuojelun tutkimus- ja kehittämisohjelma, SYTYKE-ohjelma -  
Projekti 5

#### Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja -  
sarja A 132

#### ISBN

951-47-8089-2

#### ISSN

0786-9592

#### Kokonaissivumäärä

S. 39-60

#### Kieli

Suomi

#### Hinta

#### Luottamuksellisuus

Julkinen

#### Jakaja

Painatuskeskus Oy  
PL 516, 00101 HELSINKI

#### Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus  
PL 250, 00101 HELSINKI

Utgivare  
Vatten- och miljöstyrelsen

Utgivningsdatum  
September 1993

Författare (uppgifter om organet: namn, ordförande, sekreterare)  
Olli Välttilä

Publikation (även den finska titeln)  
Förbränning av bioslam

Typ av publikation  
Forskningsrapport

Uppdragsgivare

Datum för tillsättandet av organet

Publikationens delar

#### Referat

Vid aktivslamrening av skogsindustrins avfallsvatten uppstår stora mängder bioslam. Drygt en tredjedel av detta bioslam härstammar från fabriker där blekt sulfatmassa framställes. Trots att bioslammet från massabruken har lägre klorhalt än det kommunala avfallet, är det möjligt att det vid förbränning av bioslam uppstår klorerade föreningar. Därför har man undersökt förbränning av bioslam tillsammans med bark i barkpannor. Vid provkörningarna i fabriksskala uttogs prov av rökgaserna och askorna. Tonvikten i undersökningen låg på att klarlägga omfattningen i förekomst av klorerade dioxiner, fenoler och bensener samt PCB-föreningar.

Resultaten visade att det kan uppstå små mängder klorerade föreningar då bioslam förbränns tillsammans med bark. Dioxinutsläppen varierade individuellt i de undersökta barkpannorna. Halterna av dioxin i utsläppen var lägre än de svenska riktvärdena, som gäller vid förbränning av kommunalt avfall i gamla anläggningar. De undersökta pannorna var alla gamla och pannorna med virvelbädd var ombyggda lutpannor. Man kan därför anta, att i nya pannor, där avancerad förbränningsteknik tillämpas, risken för uppkomsten av klorerade föreningar är mindre än i de nu uppmätta. Risken minskar ytterligare med förändrad blekningsteknik, som medför att klorhalterna i slammet sjunker.

Tungmetallhalterna i rökgaserna var låga. Inblandning av slam i bränslet ökade heller inte väsentligt de konventionella utsläppen.

#### Sakord (nyckelord)

Massa- och pappersindustri, avfallsslam, bark, förbränning, luftföroreningar, aska, dioxiner, klorerade föreningar

#### Övriga uppgifter

Forsknings- och utvecklingsprogram för miljövärden inom Finlands skogsindustri, SYTYKE-programmet - Projekt 5

#### Seriens namn och nummer

Vatten- och miljöförvaltningens publikationer - serie A 132

#### ISBN

951-47-8089-2

#### ISSN

0786-9592

#### Sidantal

S. 39-60

#### Språk

Finska

#### Pris

#### Sekretessgrad

Offentlig

#### Distribution

Tryckericentralen Ab  
PB 516, FIN-00101 HELSINGFORS, FINLAND

#### Förlag

Vatten- och miljöstyrelsen  
PB 250, FIN-00101 HELSINGFORS, FINLAND

Published by  
National Board of Waters and the Environment

Date of publication  
September 1993

Author(s)  
Olli Välttilä

Title of publication  
Combustion of biosludge

Type of publication  
Research report

Commissioned by

Parts of publication

#### Abstract

The activated sludge treatment of effluents from pulp and paper mills results in formation of large amounts of biosludge. Just over a third of this will be derived from the treatment of bleached kraft pulp mill effluents. Although the chlorine content of pulp mill biosludge is lower than that of municipal waste, burning biosludge can result in the formation of chlorinated compounds. For this reason, the burning of bleached kraft mill biosludge was studied. During the mill trials, sludge was burnt mixed with bark and samples were taken from the flue gases and ashes. The emphasis was on the determination of chlorinated dioxins, phenols, and benzenes as well as PCB compounds.

The results showed that burning biosludge mixed with bark can cause the formation of chlorinated compounds in amounts that vary with different bark-fired boilers. The concentrations of chlorinated dioxins in the flue gases were lower than the guidelines applied to the old municipal waste incinerators in Sweden. All the bark-fired boilers studied were old, and some of them were converted recovery boilers. It can thus be assumed that modern bark-fired boilers fitted with advanced combustion technology are likely to give rise to less chlorinated substances than found in this study. The risk will be reduced still further as the chlorine content of sludge falls as changes are introduced in bleaching processes.

The contents of heavy metals in the flue gases were low. Burning biosludge did not significantly affect the emissions normally encountered by burning bark.

#### Keywords

Pulp and paper industry, sewage sludge, bark, incineration, air pollution, ash, dioxins, chlorinated substances

#### Other information

SYTYKE, The Environmental Research and Development Programme for the Finnish Forest Industry – Project 5

Series (key title and no.)  
Publications of the Water and Environment  
Administration – series A 132

ISBN  
951-47-8089-2

ISSN  
0786-9592

Pages  
P. 39-60

Language  
Finnish

Price

Confidentiality  
Public

Distributed by  
Painatuskeskus Oy  
P.O.Box 516, FIN-00101 HELSINKI, FINLAND

Publisher  
National Board of Waters and the Environment  
P.O.Box 250, FIN-00101 HELSINKI, FINLAND

Veröffentlicht von  
Zentralamt für Gewässer und Umwelt

Erscheinungsdatum  
September 1993

Autoren  
Olli Välttilä

Titel der Publikation  
Verbrennung von biologischem Klärschlamm

Art der Publikation  
Untersuchungsbericht

Auftraggeber

Gründungsdatum des Organs

Teile der Publikation

#### Zusammenfassung

Bei der Klärung von Abwässern aus der Zellstoffindustrie in Belebtschlammkläranlagen entstehen große Mengen an biologischem Klärschlamm aus der Nachklärung. Etwas über ein Drittel des biologischen Klärschlammes entsteht bei der Behandlung von Abwässern aus der Herstellung gebleichten Zellstoffs. Obwohl der Chlorgehalt des in Zellstoffwerken anfallenden biologischen Klärschlammes geringer ist als der Chlorgehalt von Hausmüll, ist es doch möglich, daß bei der Verbrennung des biologischen Klärschlammes chlorierte Verbindungen entstehen. Aus diesem Grunde wurde die gemeinsame Verbrennung von biologischem Klärschlamm aus Werken zur Herstellung gebleichten Zellstoffs zusammen mit den dort anfallenden Abfällen aus der Entrindung untersucht. Bei den im Fabriksmaßstab durchgeführten Versuchen wurden Proben aus den Rauchgasen und der Asche entnommen. Das Hauptgewicht der Untersuchung lag in der Bestimmung von chlorierten Dioksinen, Fenolen, Bensenen und PCB-Verbindungen.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse können bei der Verbrennung des biologischen Klärschlammes chlorierte Verbindungen entstehen, wobei die entstehenden Mengen im Einzelfall vom jeweiligen Verbrennungskessel abhängen. Die in den Rauchgasen gemessenen Dioksingehalte lagen unter den in Schweden für alte Müllverbrennungsanlagen vorgestellten Richtwerten. Die untersuchten Kesselanlagen waren veraltet und dienten vorher zum Teil zur Verbrennung von Ablauge. Es ist anzunehmen, daß das Bildungsrisiko von chlorierten Verbindungen bei Anwendung weiterentwickelterer moderner Verbrennungstechniken kleiner ist, als bei dieser Untersuchung festgestellt wurde. Das Bildungsrisiko wird weiterhin durch die Umstellung der Bleichtechnologie der Zellstoffwerke und die daraus folgende Verringerung des Chlorgehalts im Klärschlamm vermindert.

Der Schwermetallgehalt der Rauchgase ist niedrig. Die Verbrennung von biologischem Klärschlamm hat keine bedeutenden Veränderungen in den standardmäßig im Rauchgas gemessenen Größen zur Folge.

#### Stichwörter

Zellstoff- und Papierindustrie, Klärschlamm, Rinde, Verbrennung, Emissionen, Asche, Dioksine, Chlorierte Verbindungen

#### Sonstige Angaben

SYTYKE, das Umweltforschungs- und Entwicklungsprogramm der finnischen Holzindustrie – Projekt 5

Nummer und Name der Serie  
Publikationen der Verwaltung für Gewässer und Umwelt – Serie A 132

ISBN  
951-47-8089-2

ISSN  
0786-9592

Seitenzahl  
S. 39-60

Sprache  
Finnische

Preis

Vertraulichkeit  
Öffentlich

Vertrieb  
Painatuskeskus Oy  
Postfach 516, FIN-00101 HELSINKI, FINNLAND

Verleger  
Zentralamt für Gewässer und Umwelt  
Postfach 250, FIN-00101 HELSINKI, FINNLAND

## ALKUSANAT

Oy Keskuslaboratorio (KCL) käynnisti vuoden 1990 alussa biolietteen polton dioksiinipäästöjä käsittelevän projektin. Projektiin kuului kirjallisuusosa, mittaukset kolmessa metsäteollisuuden kuorta ja lietettä polttavassa voimalaitoksessa sekä Tampellan kehityskeskuksen koepolttolaitoksessa tehdyt pilotkokeet. Tutkimuksen suunnittelusta ja kenttäkokeiden toteutuksesta vastasivat KCL, VTT Technology Oy, VTT:n poltto- ja lämpötekniikan laboratorio sekä koelaitokset.

Projekti sai rahoitusta KTM:n LIEKKI-ohjelmalta ja Suomen metsäteollisuuden ympäristönsuojelun tutkimus- ja kehittämisohjelmalta (SYTYKE). Teollisuus on rahoittanut projektia paitsi KCL:n toimintarahojen myös erillisen rahoitusryhmän kautta. Rahoitusryhmän muodostivat:

A.Ahlström Oy, Hans Ahlström laboratorio

Enso-Gutzeit Oy

Kaukas Oy

Oy Metsä-Botnia Ab

Metsä-Sellu Oy

Sunila Oy

Tampella Power Oy

Yhtyneet Paperitehtaat Oy, Joutseno

Yhtynet Paperitehtaat Oy, Rauma

Veitsiluoto Oy

Käsillä olevaan raporttiin on koottu projektin keskeiset tulokset ja niistä tehdyt johtopäätökset.

# SISÄLLYS

ALKUSANAT .....	45
1 TAUSTA JA TAVOITTEET .....	47
2 TUTKIMUKSEN SUORITUS .....	47
3 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU .....	48
3.1 Lietemäärät .....	49
3.2 Lietteen vaikutus .....	49
3.3 Lietteen dioksiinit .....	50
3.4 Palamisolot .....	52
3.5 Kattila .....	52
3.6 Dioksiinipäästö .....	55
3.7 Muut klooratut yhdisteet .....	55
3.8 Raskasmetallit .....	56
3.9 Suolahappo .....	56
3.10 Konventionaaliset päästöparametrit .....	56
3.11 Monimuuttuja-analyysin tulokset .....	56
3.12 Tuhkan käyttökelpoisuus .....	56
3.13 Lietteen klooripitoisuuden kehittyminen .....	58
4 JOHTOPÄÄTÖKSET .....	58
KIRJALLISUUS .....	59
LIITE 1 .....	60



# 1 TAUSTA JA TAVOITTEET

Sulfaattimassatehtaiden jätevesien aktiivilietepuhdistuksessa muodostuu suuret määrät biolietettä. Metsäteollisuuden lietteiden kokonaismäärästä n. 350 000 tonnia kuiva-ainetta vuodessa n. 50 000 tonnia on biolietettä. 80-luvun puolivälissä arvioitiin, että vuoteen 2000 mennessä, jolloin lähes kaikki sellu- ja paperitehtaat puhdistavat jätevetensä aktiivilietemenetelmällä, biolietteen määrä kasvaisi n.100 000 tonniksi vuodessa. Myöhemmin tehty arvio päättyy määrään 65 000 t/a, (Malinen ym. 1993). Näistä määristä tulisi 35–45 % olemaan peräisin valkaistua sellua valmistavien tehtaiden jäteveden puhdistuksesta.

Jäteveden puhdistuksessa bioliete, joka muodostuu aktiivilietelaitoksella, sekoitetaan mekaanisesta selkeytyksestä tulevaan kuitulietteeeseen ennen hävitystä. Tämän sekalietteen ainoa käyttökelpoinen hävitystapa on poltto yhdessä kuoren kanssa, muut vaihtoehdot eivät ole realistisia. Lietteen poltosta aiheutuvista ilmapäästöistä on vain vähän tietoa. Vaikka sellutehtailla muodostuvan biolietteen klooripitoisuus on alhaisempi kuin yhdyskuntajätteen, on mahdollista, että poltossa syntyy kloorautuneita yhdisteitä kuten kloorautuneita fenoleja, bentseenejä ja dioksiineja. Paperitehtailla muodostuvan biolietteen klooripitoisuus on niin pieni, ettei näiden yhdisteiden muodostuminen sitä poltettaessa ole todennäköistä.

Näistä lähtökohdista tehtiin tutkimus, jonka tavoitteena oli selvittää aiheutuuko valkaistua sulfaattimassaa tuottavan tehtaan aktiivilietteen polttaminen yhdessä kuoren kanssa merkittävää riskiä kloorattujen yhdisteiden ilmapäästöinä. Erityistä huomiota kiinnitettiin polykloorattuihin dioksiineihin ja furaaneihin.

Tähän raporttiin on koottu projektin keskeisimmät tulokset pääpainon ollessa kloorattujen yhdisteiden päästöissä ilmaan. Lisäksi on tarkasteltu tuhkan koostumusta, raskasmetalleja ja arvioitu sellutehtaan lietteen klooripitoisuuden kehittymistä tulevaisuudessa.

# 2 TUTKIMUKSEN SUORITUS

Kontrolloiduissa poltto-olosuhteissa tutkittiin valkaistua sulfaattisellua valmistavan tehtaan biolietteen ja kuoren yhteispolttoja. Tutkimuksessa mitattiin kolmen eri tyyppisen kuorikattilan päästöt ilmaan: kupliva leijupeti, kiertävä leijupeti ja arinakattila. Kokeissa kerättiin näytteet savukaasuista, sähkösuodattimen erottamasta tuhasta ja kattilan arina/pohjatuhasta. Niistä analysoitiin mm. kloorautuneet dioksiinit, fenolit ja bentseenit, PCB- ja PAH-yhdisteet sekä raskasmetallit. Savukaasuista mitattiin myös tavanomaiset päästöparametrit  $SO_2$ ,  $NO_x$  ja hiukkaset. Kaikissa koepisteissä otettiin kaksi peräkkäistä rinnakkaisnäytettä. Näytteenottojakso kesti noin 3 h ja kukin vakio-oloissa suoritettu koejakso noin 10 h.

Turvallisten poltto-olosuhteiden määrittämiseksi suoritettiin polttokokeita sekä pilotmittakaavassa, jossa tutkittiin kuplivan ja kiertävän leijupetin tekniikoita, että tehdasmitassa kuorikattilalla, jossa oli kupliva leijupeti.

Koelaitokset valittiin siten, että ne edustivat kaikki eri polttotekniikkaa. Laitos A, kupliva leijupeti, on rakennettu si-jäteliemen polttoon ja muutettu 1989 kuplivaksi leijupetikattilaksi. Laitos B, on 1962 valmistunut arinakattila, jonka arinat on uusittu

1982. Laitos C, kiertävä leijupeti, on soodakattilasta 1985 pyroflow-kattilaksi muutettu kattila. Tässä kattilassa oli ratkaisuna poikkeuksellinen kuuma sähkösuodatin.

Kaikkien kattiloiden pääpolttoaine on kuori, jonka mukana poltetaan selluloosatehtaan jätevesien puhdistuksessa syntyvä liete, joka on kuorilietteen, primääriselkeytyksen kuitulietteen ja aktiivilietelaitoksen biolietteen seos. Tehdasmittauksissa lietteen osuus polttoaineessa pidettiin kunkin tehtaan normaalitilanteen rajoissa joskin vähän keskimääräistä tasoa korkeampana. Poikkeuksen muodosti kuplivan leijupetin kattilalla suoritettu koesarja, jossa tutkittiin hyvin määrän ja paljon lietettä sisältävän kuoren polttoa. Pilotkokeissa käytettiin laitoksen A kuorta, jossa biolietteen osuus ja sen klooripitoisuus olivat korkeammat kuin muissa laitoksissa.

Kloorattujen yhdisteiden määrittämiseksi savukaasuissa savupiipusta imettiin näyte isokineettisesti laitteeseen, jonka periaate on esitetty liitteessä 1. Menetelmässä näyte imetään lämmitetyn kvartsilasisondin kautta kvartsisuodattimeen, jossa erotetaan hiukkaset näytekaasusta. Suodatin on uunissa, jonka lämpötila on vähintään 160 °C. Suodattimelta savukaasu johdetaan kaksoiskierrejähdyttimeen, jossa näytteen sisältämä vesihöyry tiivistyy ja lauhde kerätään kondenssivesipulloon. Jähdyttimeltä savukaasu menee XAD-2-adsorbenttiin, josta edelleen pumpulle ja tilavuusvirran mittaukseen.

Näytteissä uutettiin erikseen erotettu kiintoaine, kondenssivesi ja XAD-hartsin sisäisten standardien lisäämisen jälkeen. Useimmissa näytteissä kiintoainefrakiton sisältämät yhdisteet määritettiin erikseen, mutta joissakin kaikki fraktiot yhdistettiin ennen analysointia. Klooratuista dioksiineista ja furaaneista määritettiin 17 kongeneeria. Näistä laskettiin Eadon-ekvivalenttikertoimia käyttäen 2378-TCDD myrkyllisyyskvivalentti (TEQ), jota käytetään yleisesti polton dioksiinipäästöjä käsiteltäessä. Muut klooratut yhdisteet ja PAH-yhdisteet määritettiin samoista uutteista kuin PCDD/PCDF-yhdisteet.

### 3 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tulosten tarkastelu perustuu pääosin tehdasmitan kuorikattiloilla suoritettuihin mittauksiin. Pilotkokeissa dioksiinien muodostuminen oli selvästi runsaampaa kuin tehdasmitan kattiloilla, niissä ei löydetty selviä palamisolosuhteiden ja dioksiinien muodostumisen välisiä riippuvuuksia ja lisäksi tulokset näyttivät olevan ristiriidassa osin tehdasmittausten ja osin kirjallisuudessa esitettyjen teorioiden kanssa. Siten pilotkokeiden tuloksia on tarkasteltu vain muutamassa yhteydessä.

Tehdasmitan kattiloilla saadut tulokset on esitetty taulukossa 1. Tulokset perustuvat tilanteisiin, jolloin lietettä poltettaessa ei ole käytetty kuoren lisäksi muuta tukipolttoainetta; poikkeuksen muodostaa kuitenkin koe 2 kuplivan leijupetin kattilalla, jolloin käytettiin pieni määrä maakaasua. Kuplivan leijupetin kattilalla suoritettiin kaksi koesarjaa; taulukossa 1 esitetyt tulokset perustuvat koejaksoihin, joissa pyrittiin samoihin palamisoloihin.

Taulukko 1. Sellutehtaan lietteen poltto kuoren kanssa. Tulokset tehdasmittauksista.

		Kupliva leiju- petikattila		Arina- kattila	Kierto- peti- kattila
		Koe 1	Koe 2		
Kattilateho	MW	65	84	47	59
Tulipesän t.	°C	830	880	900	875
Sähkösuodattimen t.	°C	150	170	155	330
<b>Savukaasut:</b>					
Dioksiinit, Eadon	ng/m <sup>3</sup> n	0.14	0.37	1.09	0.71 <sup>a)</sup>
Cl-fenolit	mg/m <sup>3</sup> n	–	0.36	0.24	1.9
Cl-bentseenit	mg/m <sup>3</sup> n	0.56	0.26	0.67	0.43
PCB-yhdisteet	mg/m <sup>3</sup> n	–	0.24	0.30	0.63
PAH-yhdisteet	mg/m <sup>3</sup> n	4.6	20	6.6	850
SO <sub>2</sub>	ppm	10	13	10	8
NO <sub>x</sub>	ppm	160	150	80	140
Kiintoaine	mg/m <sup>3</sup> n	20	30	205	110
HCl	mg/m <sup>3</sup> n	5		5	2
<b>Polttoaine:</b>					
Kloori	mg/kg ka	1340	880	1000	570
Dioksiinit, Eadon	pg/g ka	99	7	12	1
Lietepitoisuus	% (ka)	9	8	7	14
Bioliete lietteessä	% (ka)	80	70	35	20
<b>Tuhka:</b>					
Kloori	mg/kg	5600	9030	6400	8530
Dioksiinit, Eadon	pg/g	96	106	1208	24
Hehkutushäviö	%	6.5	4.0	55	10

a) ennen kuumaa sähkösuodatinta 0.15 ng/m<sup>3</sup>n

### 3.1 Lietemäärät

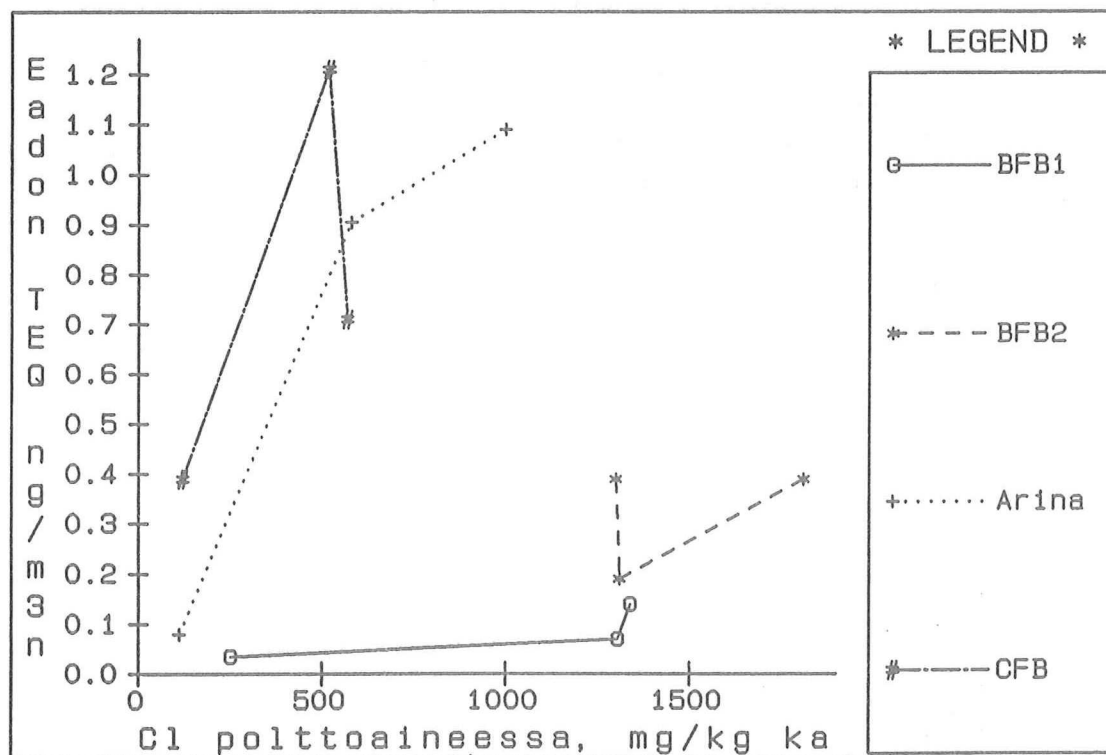
Jätevesien käsittelyssä on lietteen muodostus keskimäärin noin 10 % tehtaalla puun kuorinnassa muodostuvan kuoren määrästä. Siten lietteen määrä kuiva-aineena voi olla 5–20 % polttoaineen kuiva-aineesta kuorikattilalla. Aktiivilietelaitokselta tulevan biolietteen osuus seoslietteessä on sellutehtailla yleensä noin kolmasosa, mutta voi olla selvästi suurempikin: tämän työn polttokokeissa oli mukana tehdas, jossa biolietteen osuus oli 70–80 % seoslietteessä.

### 3.2 Lietteen vaikutus

Sekä tehdasmitan kuorikattiloilla että pilotkokeissa tehdyissä mittauksissa pelkkää kuorta poltettaessa muodostui selvästi vähemmän kloorattuja dioksiineja ja furaaneja kuin poltettaessa kuoren kanssa sellutehtaan jätevesipuhdistamon lietettä. Siten

mittausten tulokset osoittavat, että poltettaessa valkaistua sulfaattisellua valmistavan tehtaan biolietettä yhdessä kuoren kanssa voi muodostua pieniä määriä kloorautuneita yhdisteitä.

Kloorautuneiden yhdisteiden muodostuksen lisäys selittynee polttoaineen klooripitoisuuden kasvulla, joka aiheutui lietteen sisältämästä kloorista. Kuvassa 1 pienimmät polttoaineen klooripitoisuudet osoittavat pitoisuuden pelkässä kuoressa. Lietteen sekoittaminen kuoreen kasvatti polttoaineen klooripitoisuuden moninkertaiseksi ja se oli normaalioloissa tehtaasta riippuen 600 – 1300 mg/kg.



Kuva 1. Savukaasujen dioksiinipitoisuus ja polttoaineen keskimääräinen klooripitoisuus.

BFB1 = Kupliva leijupeti, Koe 1  
 BFB2 = " " " " , Koe 2  
 CFB = Kiertopetikattila

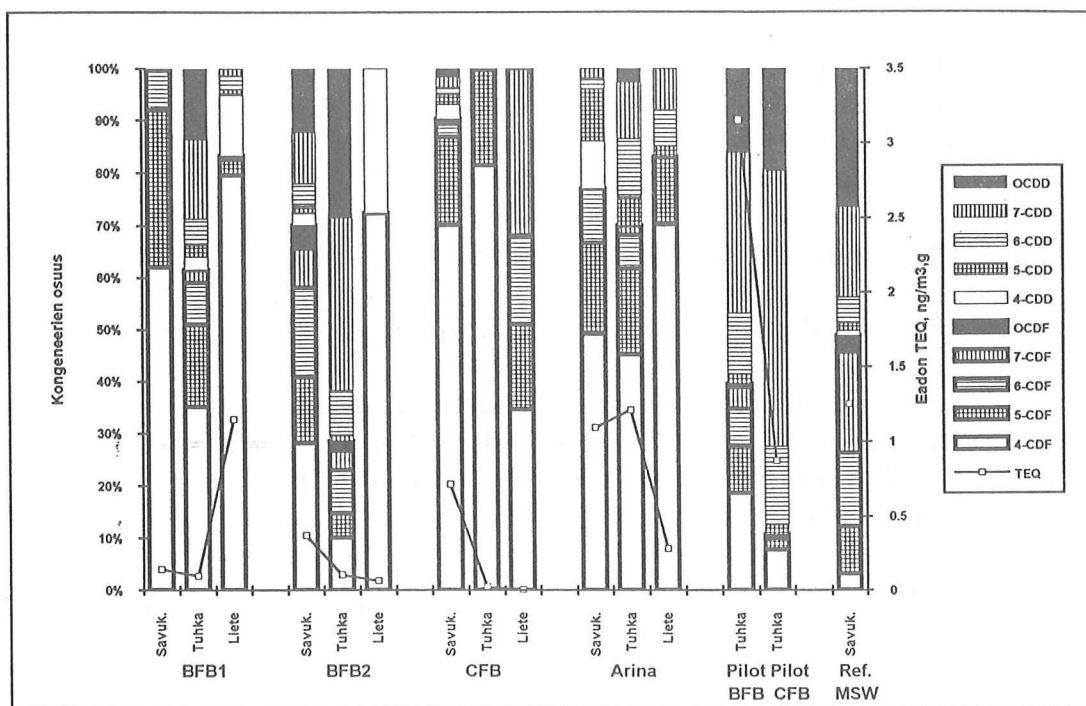
### 3.3 Lietteen dioksiinit

Toisaalta lietteen mukana polttoaineeseen tulleet kloorautuneet dioksiinit eivät selittäneet savukaasuista ja tuhkasta löydettyjen kloorautuneiden dioksiinien määrää. Lietteiden dioksiinipitoisuudet vaihtelivat varsin merkittävästi tehtaasta toiseen. Laitoksen kupliva leijupetiä käyttävän tehtaan liete sisälsi ensimmäisen koekierroksen aikana varsin paljon kloorautuneita dioksiineja ja furaaneja, mikä näkyy taulukossa 1 esitetystä polttoaineen dioksiinipitoisuudesta. Kuitenkin tällä tehtaalla mitattiin alhaisimmat savukaasujen dioksiinipitoisuudet juuri ensimmäisellä koekierroksella. Tällöin savukaasuissa ja tuhkassa löytyneiden dioksiinien määrä oli alle 5 % lietteen mukana kattilaan joutuneesta dioksiinimäärästä. Toisaalta valkaisuteknikan muutoksen seurauksena saman tehtaan lietteen dioksiinipitoisuus oli toisella koejaksolla alentunut hyvin pieneksi, mutta savukaasujen dioksiinipitoisuus oli tällöin hiukan korkeampi

kuin ensimmäisellä kierroksella ja kattilasta tuli ulos mittaus- ja arviointitarkkuuden puitteissa sama määrä, joka polttoaineessa syötettiin kattilaan. Kahden muun tehtaan kuorikattilat toimivat tasearvioinnin perusteella selvästi dioksiinien muodostajina.

Sellun valkaisuissa syntyvien kloorautuneiden dioksiinien ja furaanien kongeneerijakautuma on erilainen kuin poltossa syntyvien. Valkaisuissa syntyy pääasiassa vähän substituoituja tetra- ja pentakongeneereja ja runsaasti 2378-tetrafuraania. Sen sijaan polttoprosesseissa syntyvissä dioksiineissa on selvästi enemmän korkeammin substituoituja kongeneereja.

Kuvassa 2 on esitetty lietteessä olevat ja lietteen poltossa syntyvät kongeneerit (rakenteeltaan samankaltaiset eri määrän substituentteja sisältävät yhdisteet) eriteltynä substituutioasteen (molekyylin sisältämien klooriatomien lukumäärän) mukaan. Vertailun vuoksi on esitetty myös eräs kunnallisen jätteenpolttolaitoksen savukaasuanalyysin tulos (Hagenmaier ym. 1989), joka esittää tyypillistä poltossa syntyvää kongeneerijakautumaa. Merkille pantavaa on, että lietettä poltettaessa sekä savukaasujen että tuhkan dioksiineissa oli suhteellisen paljon 2378-TCDF:a, mikä oli vallitseva myös lietteessä. Tyypillistä poltossa syntyvien dioksiinien jakautumaa muistutti eniten kuplivan petin kattilan toisella koekierroksella analysoitu tuhka ja pilotkokeiden tuhkat.



Kuva 2. Savukaasuista, sähkösuodatintuhkista ja lieteistä määritetyt klooratut dioksiinit ja furaanit substituutioasteen mukaan eriteltynä. Tulokset sisältävät vain määrittäysrajan ylittäneet Eadon ekvivalenttiin laskettavat kongeneerit.

BFB1 = Kupliva leijupeti, Koe 1

BFB2 = " " , Koe 2

CFB = Kiertopetikattila

Ref. = Kunnallisen jätteenpolttolaitoksen savukaasut (2)

MSW = Kunnallinen jäte

Nämä tulokset eivät sulje pois mahdollisuutta, että lietteessä olevista dioksiineista osa poistuu kattilasta savukaasujen ja tuhkan mukana sellaisenaan. Kuitenkin jakautumiin



vaikuttaa se, että näytteen pitoisuudet ovat olleet yleensä varsin alhaiset, kuten kuvassa esitetty Eadon TEQ-arvot (toxicity equivalent) osoittavat, ja monia kongeneereja ei ollut löydettävissä analyysin määritysrajan ylittävänä pitoisuuksina. Toisaalta tiedetään myös (Vesterinen 1992), että kunnallisia jätteitä poltettaessa poltto-olosuhteet vaikuttavat kongeneerijakautumaan siten, että polttoaineen kosteuden kasvaessa tapahtuu siirtymistä vähemmän substituoituihin kongeneereihin ja erityisesti furaanipitoisuudet kasvavat. Kuori ja erityisesti liete ovat polttoaineina hyvin kosteita. Myös huono palaminen, hapen puute, alhainen lämpötila ja suuri CO-pitoisuus ohjaavat dioksiinien muodostumisen vähemmän kloorattuihin kongeneereihin.

Myös kiertopetikattilan savukaasujen ja tuhkan dioksiineissa, jotka näyttivät muodostuvan kuumassa sähkösuodattimessa, vähän substituoitua kongeneerit olivat vallitsevia. Myös tämä viittaa siihen, etteivät lietteessä olevat dioksiinit tule sellaisinaan kuorikatilan savukaasuihin tai tuhkaan vaan dioksiinit muodostuvat kuorikatilassa. Ilmeisesti kuorikatiloissa palamisen olosuhteet suosivat vähän kloorattujen kongeneerien muodostumista.

### 3.4 Palamisolot

Pilotkokeiden tarkoituksena oli selvittää poltto-olosuhteiden vaikutusta dioksiinien muodostumiseen lietteen poltossa leijupetitekniikkoja käytettäessä. Tulokset eivät kuitenkaan osoittaneet selvää yhteyttä petilämpötilan tai ilmaylimäärän ja dioksiinien muodostumisen välillä. Myöskään savukaasujen hiilimonoksidipitoisuuden, joka osoittaa palamisen täydellisyyttä ja tasaisuutta, ja dioksiinien muodostumisen välillä ei todettu riippuvuutta. Alhainen petilämpötila, noin 700 °C, jolloin hiilimonoksidipitoisuus oli korkea, näytti aiheuttavan vähäisimmän dioksiinien muodostumisen, mikä on vastoin kirjallisuudessa esitettyjä teorioita.

Tehdasmitan kuorikatiloilla tehtyjen mittausten mukaan tukipolttokäytön silloin, kun kuori-lieteseoksen kosteus on pienempi kuin 60 %, pienentää dioksiinien muodostumista marginaalisesti. Tällöin palamislämpötila ilman tukipolttokäytönkin pysyi alueella 800–850 °C ja tukipolttokäytön nosti sitä vain vähän. Kuorikatilalla, jossa oli kupliva leijupeti, tehdyissä kokeissa osoitettiin voitavan polttaa hyvin märkää (kosteus 65%) ja paljon lietettä (19 % kuiva-ainesta) sisältävää kuorta ilman, että dioksiinien muodostuminen kasvoi, kun tukipolttokäytön avulla pidettiin liekin lämpötila korkeana, vaikka petin lämpötila laski alueelle 650–700 °C.

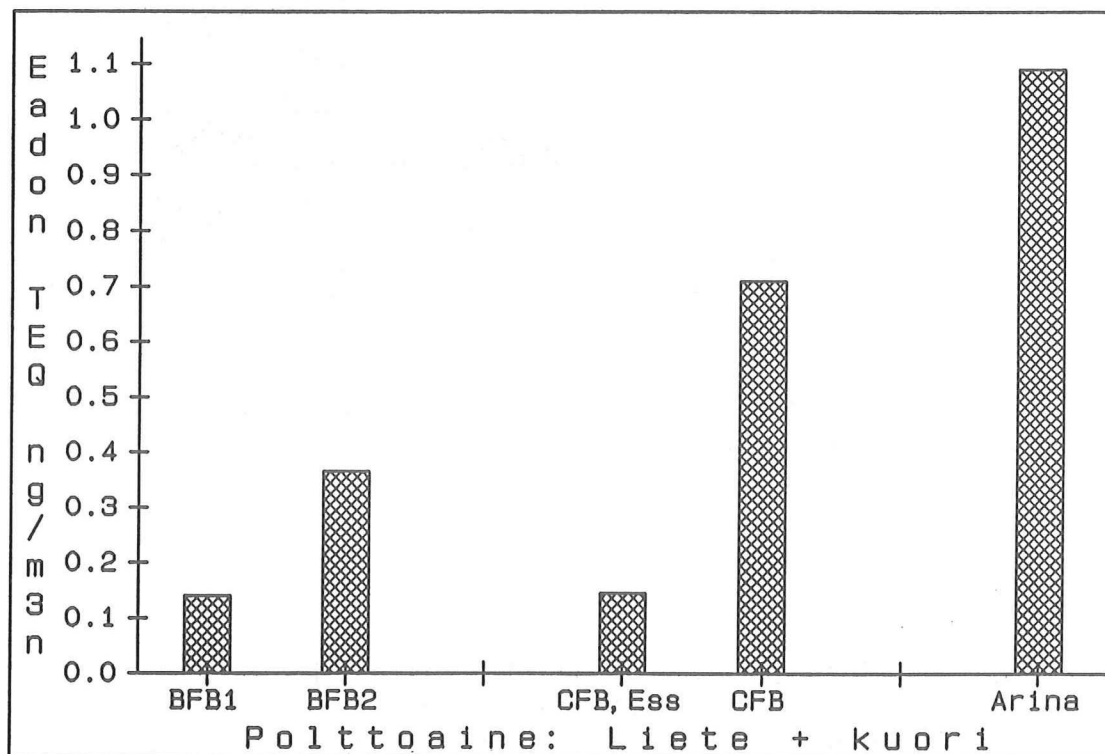
Vaikka tehtyjen kokeiden tuloksista ei löydettykään selviä riippuvuuksia palamisolosuhteiden ja dioksiinien muodostumisen välille, on kuitenkin ennen aikaista tehdä niiden perusteella johtopäätös, että kuoren ja lietteen poltossa dioksiinien muodostuminen olisi kattilan palamisolosuhteista riippumaton. Lähinnä jätteenpolttoon liittyvissä tutkimuksissa olosuhteiden ja dioksiinien muodostuksen välillä on todettu selviä riippuvuuksia (Vesterinen 1992). Turvallisinta on pitää kuorikatilan poltto-olot sellaisina, että ne takaavat mahdollisimman täydellisen ja tasaisen palamisen.

### 3.5 Kattila

Vaikka tehdyissä mittauksissa ei todettu poltto-olosuhteiden selvästi vaikuttavan dioksiinien muodostumiseen tietyllä kuorikatilalla kattiloiden välillä näytti olevan selvät erot. Kuten kuvassa 3 esitetty tulokset osoittavat, dioksiinien pitoisuus savukaasuissa oli erilainen kaikissa kolmessa tutkitussa kuorikatilassa. Paitsi pitoisuudet



savukaasuissa myös dioksiinien jakautuminen niissä kiintoaineen ja kaasufaasin välillä sekä sähkösuodatintuhkan dioksiinipitoisuudet olivat erilaiset. Leijupetikattiloissa, sekä kuplivan petin että kiertopetin, dioksiineista suurin osa oli savukaasujen kaasufaasissa, kun taas arinakattilan savukaasuissa 90 % oli kiintoaineeseen sitoutuneena, kuva 4. Vastaavasti leijupetikattiloiden sähkösuodatintuhkan dioksiinipitoisuudet olivat pienet ja arinakattilan selvästi suuremmat kuten taulukosta 1 nähdään. Jätteenpolton yhteydessä dioksiinien on yleensä todettu olevan sitoutuneina savukaasujen kiinteisiin hiukkasiin, joten tehdasmittaisilla leijupetikattiloilla saadut tulokset näyttävät poikkeuksellisilta.



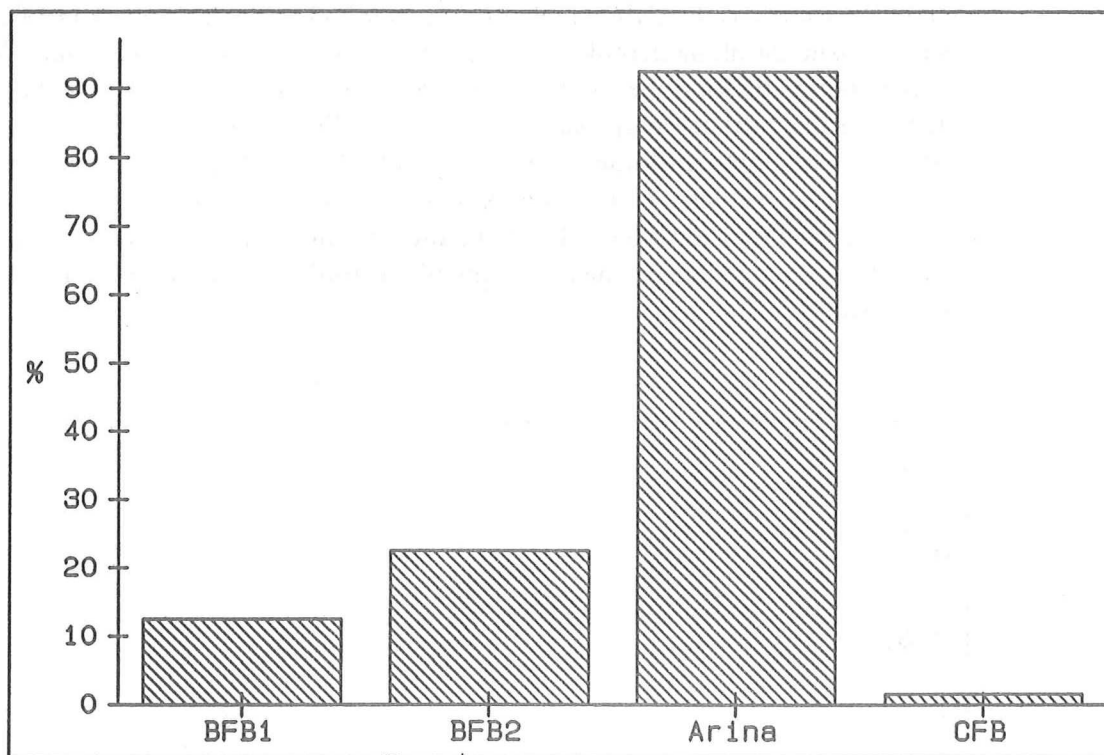
Kuva 3. Tutkittujen kuorikattiloiden savukaasujen dioksiinipitoisuus poltettaessa lietettä kuoren seassa.

BFB1 = Kupliva leijupeti, Koe 1

BFB2 = " " , Koe 2

CFB = Kiertopetikattila

Ess = Ennen kuumaa sähkösuodatinta



Kuva 4. Kiintoaineeseen sitoutuneiden dioksiinien osuus savukaasujen sisältämästä dioksiinien kokonaismäärästä.

BFB1 = Kupliva leijupeti, Koe 1

BFB2 = " " " " , Koe 2

CFB = Kiertopetikattila

Myös pilotkokeissa todettiin selvä ero eri leijupetitekniikoiden välillä. Kuitenkin pilotkokeiden tulokset poikkesivat tehdasmitan kattiloiden tuloksista oleellisesti siten, että dioksiinit löytyivät miltei yksinomaan sähkösuodattimen tuhkaista ja kuplivan petin tekniikkaa käytettäessä pilotkattilassa muodostui selvästi enemmän dioksiineja kuin kiertopetitekniikkaa käytettäessä.

Siten dioksiinien muodostumiseen näyttää näiden kokeiden perusteella vaikuttavan poltto-olosuhteiden ohjaamiseen käytettyjä muuttujia enemmän tekijät, jotka ovat erilaisia eri kattiloissa ja polttotekniikoissa. Samatkin tekniikat toisaalta pilotlaitteessa ja toisaalta tutkituissa tehdasmitan kattiloissa aiheuttivat oleellisesti erilaisen dioksiinien muodostumisen. Siten näyttää aiheelliselta suhtautua varauksellisesti pilotkokeisiin pyrittäessä ennustamaan dioksiinien muodostumisen tasoa tehdasmittaisissa kattiloissa.

Vaikka tämän tutkimusten tulosten perusteella ei voidakaan päätellä, mihin tekijöihin on kiinnitettävä huomiota pyrittäessä estämään dioksiinien muodostuminen, voidaan sellaisina mainita (poissulkematta muitakin mahdollisia) palamisen tasaisuus, savukaasujen viipymä eri lämpötila-alueilla ja savukaasujen kontakti katalyyttisten pintojen kanssa.

Leijukerrostekniikoilla saavutetaan parempi palamisen tasaisuus kuin arinakattiloilla niin polttoaineen laadun vaihdellessa kuin palotilan poikkileikkaustakin ajatellen. Polttoaineen ollessa jakautuneena epätasaisesti arinalla voi arinakattilan kuumissa

kaasuissa syntyä kanavoitumista ja osa polttoaineesta voi mennä läpi epätäydellisesti palaneena. Tämä ilmeni näissä kokeissa sähkösuodatintuhkan korkeana hiilipitoisuutena, ja ilmeisesti se oli syynä muita kattiloita korkeampaan dioksiinien muodostumiseen. Leijukerroskattiloissa palamisen tasaisuus voidaan hallita paremmin.

Kuplivaa petiä käyttävässä kuorikattilassa, jossa tapahtui pienin tässä työssä mitattu dioksiinien muodostuminen, viipymä kuumassa vyöhykkeessä (900–1150 °C) on suhteellisen pitkä eli 3–3.5 s kokeissa käytetyillä kattilatehoilla. Tällöin palaminen ehtii edetä täydelliseksi. Sen sijaan mitatussa kiertopetikattilassa reaktoriosa on liian lyhyt, eikä kosteaa kuorta poltettaessa saada aikaan täydellistä palamista ennen syklonia, mikä ilmeni savukaasujen korkeana PAH-pitoisuutena. Uutta kattilaa mitoitettaessa tämä vika voidaan välttää. Pilotkokeissa savukaasujen viipymä kuumassa palamisvyöhykkeessä arvioitiin olevan kuplivan petin tekniikkaa käytettäessä pienempi kuin kiertopetin tekniikkaa käytettäessä. Palaminen olisi ollut edellisessä tapauksessa epätäydellisempi kuin jälkimmäisessä, mihin viittasi myös sähkösuodatintuhkan suurempi palamatta jääneen aineen pitoisuus, ja mikä edelleen selittäisi sen, että dioksiineja muodostui enemmän, kun pilotlaitte toimi kuplivan petin tekniikalla.

Kiertopetikattilalla dioksiinien todettiin muodostuvan kuumassa sähkösuodattimessa (315–335 °C), mikä pitää yhtä jätteenpoltossa tehtyjen havaintojen kanssa. Kuuma sähkösuodatin on varsin poikkeuksellinen ratkaisu kuorikattiloissa. Kuumassa sähkösuodattimessa savukaasut viiptyvät kauan lämpötilassa, jossa dioksiinien on todettu muodostuvan. Mahdollisesti sähkösuodattimen sähkökenttä ja tuhkan katalyyttiset ominaisuudet vaikuttavat edistävästi dioksiinien muodostumiseen.

Saatujen tulosten perusteella ei eri tekniikoita voida asettaa paremmuusjärjestykseen. Kaikki mitatut kattilat olivat vanhoja ja leijupetikattilat muutettuja sellaisiksi vanhoista jäteliemikattiloista. Pilotkokeissa ei eri tekniikoita onnistuttu vertaamaan niille optimaalisissa palamisolosuhteissa. Uusien kattiloiden mitoituksissa voidaan ottaa huomioon tekijät, jotka takaavat polttoaineen täydellisen palamisen ja sitä kautta alhaisen päästötason.

### 3.6 Dioksiinipäästö

Kloorautuneiden dioksiinien pitoisuus savukaasuissa vaihteli välillä 0.07 – 1.2 ng/m<sup>3</sup>n ilmoitettuna kansainvälisen käytännön mukaisesti ns. Eadon-ekvivalentteina. Kuten edellä on esitetty ja kuvasta 3 nähdään, päästöt olivat erilaiset kaikissa tutkituissa kattiloissa. Päästöt asettuivat niiden rajojen väliin mitä Ruotsissa on pidetty jätteenpoltton ohjeellisina tavoitearvoina: uusille laitoksille ohjearvo on 0.1 ng/m<sup>3</sup>n ja vanhoille laitoksille 0.5–2 ng/m<sup>3</sup>n. Kuorikattiloilla mitattuja päästöjä tarkasteltaessa on otettava huomioon, että kaikki tutkitut kattilat olivat vanhoja ja leijupetikattilat muutettuja sellaisiksi vanhoista jäteliemikattiloista. On oletettavissa, että uusissa ja kehittyneissä polttotekniikkaa soveltavissa kattiloissa myös kloorautuneiden dioksiinien päästöt ovat tässä mitattuja pienempiä. Koska leijukerroskattiloissa on tasaisemmat palamisotot kuin arinakattiloissa, riski kloorautuneiden dioksiinien muodostumiseen on niissä ilmeisesti pienempi.

### 3.7 Muut klooratut yhdisteet

Savukaasuista ja sähkösuodatintuhkista määritettiin myös kloorifenolit, klooribentseenit ja PCB-yhdisteet. Pitoisuudet olivat pienet eikä kattiloiden välillä ollut havaittavissa

eroja, taulukko 1. PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat myös pienet arinakattilan ja kuplivan leijupetin kattilan savukaasuissa, kun taas kiertopetikattilan savukaasuissa niiden pitoisuus oli selvästi korkeampi indikoiden epätäydellistä palamista.

### 3.8 Raskasmetallit

Kunkin kuorikattilan savukaasuista määritettiin myös raskasmetallit poltettaessa lietettä kuoren kanssa ilman tukipolttoainetta. Kokemuksen mukaan hajonta savukaasujen raskasmetallimääritysten tuloksissa on varsin suuri ja siksi saatuja tuloksia ei voitu pitää kovin luotettavina. Kuitenkin ne viittasivat siihen, ettei lietteen poltto aiheuta ongelmia tässä suhteessa. Raskasmetallipitoisuudet olivat noin yksi kymmenesosa siitä, mitä EY-direktiivissä uusille yhdyskuntajätettä polttaville laitoksille annetut raja-arvot ovat.

### 3.9 Suolahappo

Savukaasujen HCl-pitoisuus oli kaikissa kokeissa pienempi kuin Suomessa jätteen-polttolaitoksille annettu päästöraja  $50 \text{ mg/m}^3\text{n}$ . Kokeissa, joissa ei käytetty kuoren ja lietteen lisäksi muuta polttoainetta HCl-pitoisuus savukaasuissa oli  $< 10 \text{ mg/m}^3\text{n}$ . Lisäpolttoaineen käyttö lisäsi kaikissa tapauksissa savukaasujen HCl-pitoisuutta, mikä oli ilmeisesti seurausta kohonneesta palamislämpötilasta.

### 3.10 Konventionaaliset päästöparametrit

Kun lietteen osuus polttoaineessa oli normaalilla tasolla, se ei aiheuttanut  $\text{SO}_2$ -päästön kasvua siltä hyvin alhaiselta tasolta, millä se oli pelkkää kuorta poltettaessa. Sen sijaan typenoksidien määrä savukaasuissa kasvoi lietteen vaikutuksesta n.  $20 \text{ mg NO}_2/\text{MJ}$ .

### 3.11 Monimuuttuja-analyysin tulokset

Tehdasmittausten tuloksia on toisessa yhteydessä (Kallio ja Vesterinen 1992) analysoitu kattilakohtaisesti monimuuttuja-analyysillä. Ainoastaan kloorifenolien ja/tai klooribentseenien pitoisuuden kasvu savukaasuissa korreloi kaikissa laitoksissa kloorattujen dioksiinien ja furaanien pitoisuuksien kasvun kanssa. Muita korreloivia tekijöitä olivat lentotuhkan kupari- ja klooripitoisuus sekä savukaasujen HCl- ja  $\text{CO}$ -pitoisuudet, mutta korrelaatiota näiden kanssa ei havaittu kaikissa laitoksissa. Kattiloiden välisiä eroja ei voida selittää millään näistä tekijöistä.

### 3.12 Tuhkan käyttökelpoisuus

Sähkösuodatintuhkan sisältämä kloori oli miltei yksinomaan epäorgaanista kloridia eikä todettuina pitoisuuksina vaikuta niiden käyttökelpoisuuteen maanparannusaineena. Leijukerroskattiloiden sähkösuodatintuhkien dioksiinipitoisuudet olivat tasoa  $0.1\text{--}0.2 \text{ ng/g}$  (Eadon), minkä ei pitäisi olla esteenä niiden käytölle maanparannusaineena. Arinakattilan sähkösuodatintuhkan dioksiinipitoisuus oli selvästi korkeampi, lietettä poltettaessa  $0.6$  ja  $1.2 \text{ ng/g}$ . Nämä pitoisuudet saattavat vaikeuttaa tuhkan luvanvaraista hyötykäyttöä.

Vaikka lietteen metallipitoisuudet ovat jonkin verran korkeampia kuin kuoren vastaa-

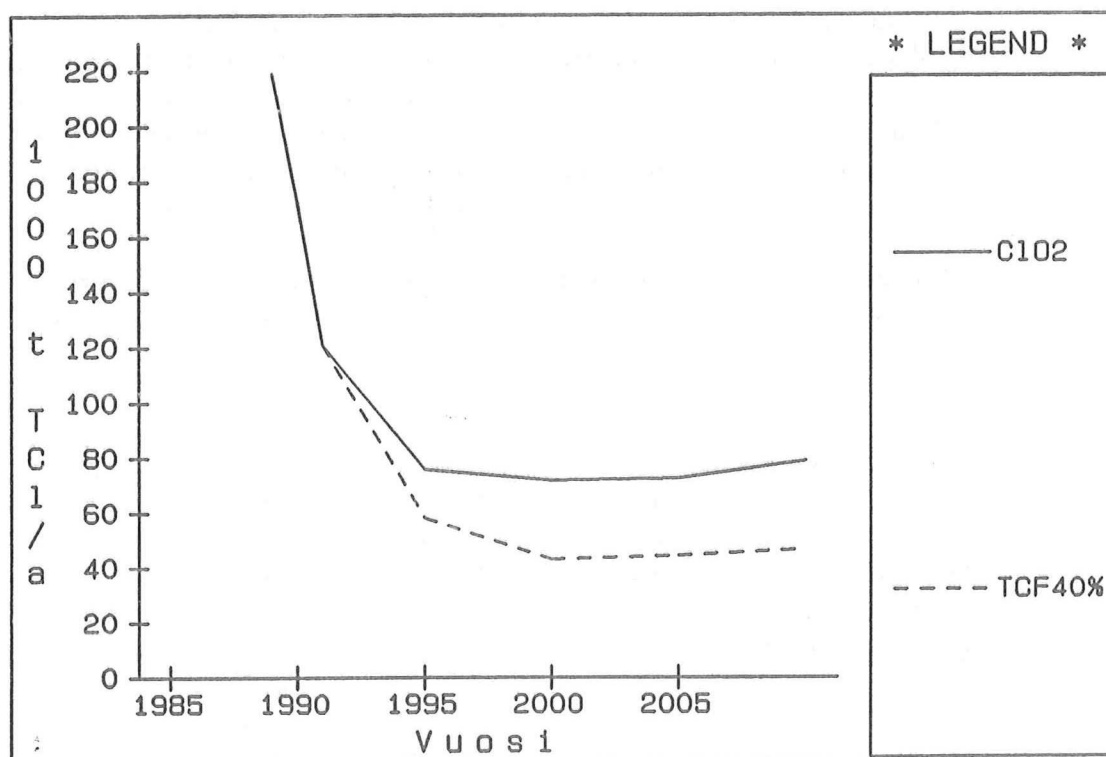
vat pitoisuudet, lietteen mukanaolo polttoaineessa ei oleellisesti korota metallipitoisuuksia sähkösuodatintuhkassa, taulukko 2. Rauta-, nikkeli- ja kromipitoisuudet näyttivät kaikissa tapauksissa kasvaneen jonkin verran lietteen mukana ollessa. Alumiini- ja rautapitoisuuksiin vaikuttaa näiden käyttö tehtaalla prosessissa tai jäteveden ja lietteen käsittelyssä. Arina- ja pohjatuhkissa pitoisuudet olivat pienempiä kuin sähkösuodatintuhkissa ja niiden dioksiinipitoisuudet olivat hyvin pienet.

Taulukko 2. Polttoaineiden ja tuhkien metalli- ja ravinnepitoisuuksia.

	Polttoaine		Sähkösuodatintuhka		Levitettävän lietteen raja 1.1.1995
	Kuori	Liete	Kuori	Liete + kuori	
Pb mg/kg	2-4	5-11	53-60	34-72	100
Cu "	3-7	8-17	57-91	52-85	600
Cr "	1-20	19-69	40-81	50-230	300
Al "	120-280	1200-8000		7400-23000	9500-65900
Cd "	<0.2-0.4	0.9-5.3	4.2-12	3.7-14	1.5
Ni "	<0.05-0.9	9-29	36-52	38-89	100
Fe "	200-270	2600-13500		6600-20000	10000-45600
Zn "	93-160	200-350	1100-5100	790-3700	1500
As "	0.06-0.27	0.5-10	8-28	11-26	
Hg "	0.01-0.04	0.04-1	0.01-0.47	0.004-1.1	1
P g/kg			4-10	3-11	
K "			15-34	11-28	
Ca "			110-190	75-200	
Mg "			9-18	5-30	
Mn "			4-12	3-8	
B "			0.1-0.3	0.1- 0.3	
Neutr.kyky % CaO			22-47	16-43	

Sähkösuodatintuhkien ravinnepitoisuudet ja neutralointikyky olivat yleensä hiukan alemmat liete-kuoriseoksia poltettaessa kuin pelkkää kuorta poltettaessa; fosforin kohdalla tulokset kuitenkin vaihtelivat.

Voidaan kuitenkin todeta, että edellä mainitut muutokset tuhkan metalli- ja ravinnekoostumuksissa lietteen tullessa mukaan polttoaineeseen olivat niin pieniä, että lietettä poltettaessa saatujen tuhkien koostumukset olivat hyvin niiden koostumusten rajoissa, joita on raportoitu puun ja kuoren poltossa saatavalle tuhkalle. Siten lietteen poltosta saatavaa tuhkaa voidaan käyttää samoin edellytyksin kuin puujätteen ja kuoren poltosta saatavaa tuhkaa yleensäkin. Taulukossa 2 on esitetty vertailtaviksi lietteen peltolevityksessä noudatettaviksi tulevat rajat sen raskasmetallipitoisuuksille, joihin ilmeisesti tuhkan pitoisuuksia tullaan vertaamaan. Tällöin tuhkan, siis myös pelkkää kuorta poltettaessa saatavan, kadmium ja sinkkipitoisuudet olisivat selvästi sen hyötykäyttöä rajoittavia tekijöitä.



Kuva 5. Arvio sellun valkaisuun käytettävien kemikaalien sisältämän kloorin määrän kehittymisestä.

- TCI = Kloorin kokonaismäärä kemikaaleissa  
 CIO2 = Valkaisussa siirrytään pelkän klooridioksidin käyttöön  
 TCF40% = 40 % sellusta valkaistaan ilman kloorikemikaaleja vuodesta 2000 lähtien

### 3.13 Lietteen klooripitoisuuden kehittyminen

Tarkasteltaessa tässä tutkimuksessa saatuja kloorautuneiden yhdisteiden päästöjä on otettava huomioon, että mittaukset on suoritettu ajankohtana, jolloin tehtaiden kloorinkäyttö oli vielä lähellä perinteistä tasoa. Kuvassa 5 on esitetty SYTYKE 22 projektina suoritettua skenaarioanalyysin mukainen valkaisukemikaalien sisältämän kloorin määrän kehittyminen lähitulevaisuudessa. Kloorin käytön kehittymisestä seuraa, että lietteiden klooripitoisuudet olivat päästöjä mitattaessa korkeammat kuin ne ovat tällä hetkellä ja valkaisutekniikan muuttuessa tulevat mitä ilmeisimmin alenemaan hyvin alhaiselle tasolle. Voidaan olettaa, että tällöin myös kloorautuneiden yhdisteiden päästöt lietteen poltosta tulevat olemaan tästäkin syystä vähäisempiä kuin tässä työssä mitatut.

## 4 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimusten tulosten mukaan lietteen poltto kuoren kanssa ei aiheuta merkittävää riskiä kloorattujen yhdisteiden ilmapäästöinä. Lietteen poltto voi aiheuttaa kloorautuneiden yhdisteiden muodostumista pienissä määrin yksilöllisesti eri kuorikattiloilla. Kloorautuneiden yhdisteiden muodostuminen ei muuttunut herkästi palamisolosuhteiden muuttuessa. Savukaasuista mitattujen kloorautuneiden dioksiinien pitoisuudet olivat

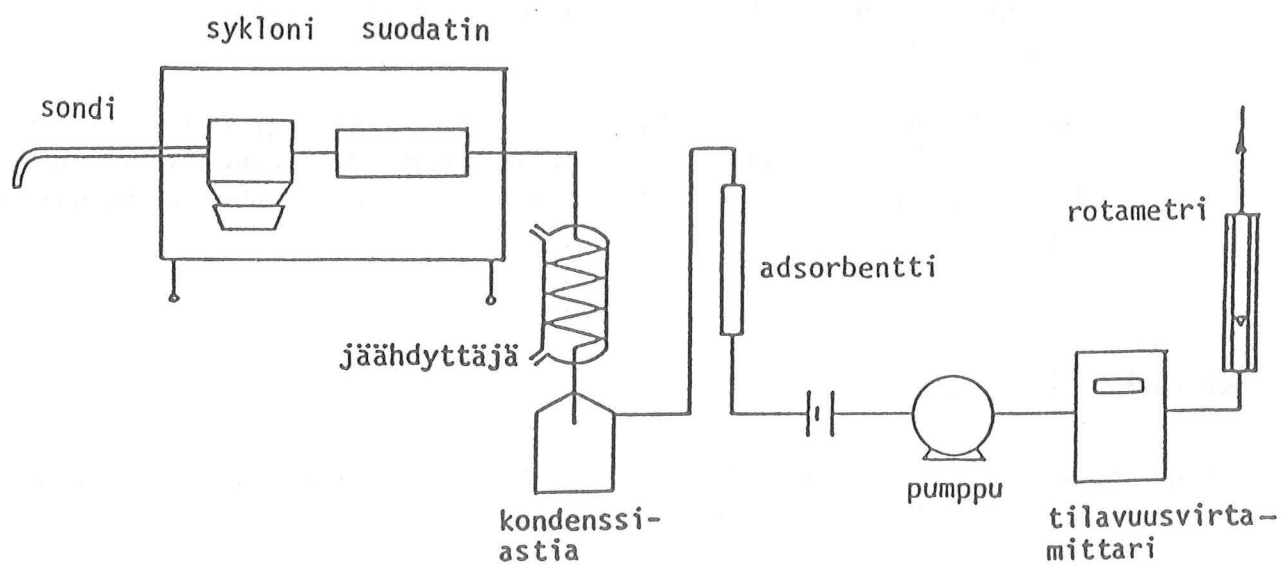


pienemmät kuin vanhoille jätteenpolttolaitoksille Ruotsissa esitetyt ohjearvot. Kaikki tutkitut kuorikattilat olivat vanhoja ja osa muutettu vanhoista jäteliemikattiloista. Siksi on oletettavissa, että uusissa kehittynyttä polttotekniikkaa soveltavissa kattiloissa riski kloorautuneiden yhdisteiden muodostumiseen on tässä mitattua pienempi. Lietteiden klooripitoisuuden pienentyessä sellutehtaiden valkaisu- ja kloorausprosessien muuttuessa tämä riski myös pienenee.

Savukaasujen raskasmetallipitoisuudet ovat alhaiset lietettä poltettaessa eikä poltto aiheuta merkittäviä muutoksia tavanomaisissa savukaasuista mitattavissa suureissa. Lietteen lisäys kuoreen ei myöskään merkittävästi muuta sähkösuodatintuhkan koostumusta.

## KIRJALLISUUS

- Hagenmaier H., Kraft, M., Marklund, S., Söderström, G., Ljung, K. and Rappe, C., "Comparative study for validated sampling of PCDDs and PCDFs in stack gas", Int. Conf. Munic. Waste combust. 1989, 1, 4C-15.
- Kallio, M. ja Vesterinen, R., "Polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien ja furaanien riippuvuus palamisoloista monimuuttuja-analyysillä tarkasteltuna", VTT, Poltto- ja lämpötekniikan laboratorio, 1992.
- Malinen, R., Wartiovaara, I. ja Välttilä, O., "Skenaarioanalyysi massanvalmistuksen kehitysvaihtoehtoja vuoteen 2010", SYTYKE 22, Vesi- ja ympäristöhallituksen julkaisuja, sarja A, Helsinki 1993.
- Vesterinen, R., "Polykloorattujen dibentso-p-dioksiinien ja -furaanien muodostuminen poltossa, Kirjallisuusselvitys", VTT, Poltto- ja lämpötekniikan laboratorio, 1992.

**LIITE 1. SAVUKAASUNÄYTTEENOTTOLAITTEISTO PCDD- JA PCDF-  
MÄÄRITYSTÄ VARTEN**

## VESI- JA YMPÄRISTÖHALLINNON JULKAISUJA - sarja A

68. Porvoonjoen kuormitus selvitystyöryhmä; Lehtonen, Eija & Penttilä, Sirpa (toim.): Porvoonjoen kuormitus selvitys. Helsinki 1991.
69. Mikkelin vesi- ja ympäristöpiiri: Mikkelin läänin vesien hoito 1990-luvulla. Helsinki 1991.
70. Louekari, Kimmo; Saarikoski, Heli & Joki-Kokko, Eeva: Kadmium ympäristössä. Helsinki 1991.
71. Kokkolan vesi- ja ympäristöpiiri: Keski-Pohjanmaan vedet ja ympäristö. Helsinki 1991.
72. Freindling, Alexander & Heitto, Lauri: Primary production of inland waters. Helsinki 1991.
73. Pennanen, Jussi: Toutain Kokemäenjoen keskiosan ja Loimijoen järjestelyn vaikutusalueella. Helsinki 1991.
74. Hildén, Mikael; Hakaste, Tapio; Korhonen, Pekka & Rahikainen, Eljas: Kokemäenjoen keskiosan ja Loimijoen kalatalouden intressianalyysi. Helsinki 1991.
75. Ihme, Raimo; Heikkinen, Kaisa & Lakso, Esko: Pintavalutus turvetuotantoalueiden valumavesien puhdistuksessa. Helsinki 1991.
76. Pasanen, Jaana: Öljyisen maan ja jätteen mikrobiologinen puhdistus. Helsinki 1991.
77. Ihme, Raimo; Isotalo, Lauri; Heikkinen Kaisa & Lakso, Esko: Turvesuodatus turvetuotantoalueiden valumavesien puhdistuksessa.  
Ihme, Raimo; Heikkinen Kaisa & Lakso, Esko: Laskeutusaltaiden toimivuuden parantaminen turvetuotantoalueiden valumavesien käsittelyssä.  
Ihme, Raimo; Heikkinen Kaisa & Lakso, Esko: Turvetuotantoalueiden kuormituksen pidättäminen sarkaojiin. Helsinki 1991.
78. Rantala, Aulis (toim.): Vesistöjen kalkitus happamien sulfaattimaiden vaikutusalueella. Helsinki 1991.
79. Kiiminkijoen vesiensuojelusuunnittelun työryhmä; Hynninen, Pekka (toim.): Kiiminkijoen vesiensuojelusuunnitelma. Helsinki 1991.
80. Keski-Suomen vesi- ja ympäristöpiiri: Keski-Suomen kehittyvät vesivarat. Helsinki 1991.
81. Haapala, Kirsti & Eurén, Maija: Luonnonvesien ja jätevesien kiintoainemäärityksen ongelmista. Helsinki 1991.
82. Laine, Anne & Heikkinen, Kaisa: Turvetuotannon kalastovaikutukset. Helsinki 1991.
83. Vesihuoltolaitokset 31.12.1988 ja 31.12.1989. Helsinki 1992.
84. Sandman, Olavi; Turkia, Jaana & Huttunen, Pertti: Paleolimnologinen tutkimus metsäojituksen ja -lannoituksen vesistövaikutuksista Juupajoen Kalliojärven alueella. Helsinki 1992.
85. Helsingin vesi- ja ympäristöpiiri: Uudenmaan ja Etelä-Hämeen vedet. Helsinki 1991.
86. Roila, Tuija: Pienvesien happamoitumisen seuranta vuosina 1979 - 1989.  
Roos, Jaana: Puskurikapasiteetin muutokset eräissä pienjärvisissä vuosien 1937 - 48 ja 1988 välillä.. Helsinki 1992.
87. Ollikainen, Minna: Karjalan Pyhäjärven tila 1980-luvulla sedimentin piilevien ilmentämänä. Helsinki 1992.
88. Lepistö, Liisa: Planktonlevien aiheuttamat haitat. Helsinki 1992.
89. Rantakangas, Jorma: Perkauksen aiheuttaman kiintoainevirtaaman ennakointi. Helsinki 1992.
90. Kaijalainen, Erkki (toim.): Sonkajärven reitin vesien käytön yleissuunnitelma. Helsinki 1992.
91. Salo, Simo: The fate of chemicals spilled on water. A literature review of physical and chemical processes. Helsinki 1992.
92. Mäkirinta, Urho & Tolonen, Pasi: Vaalan Järvikylän järvien kasvillisuus järvien tilan kuvaajana. Helsinki 1992.
93. Mäkirinta, Urho: Muutoksia Alavetelin Isojärven kasvillisuudessa 1973 - 1981. Helsinki 1992.
94. Nakari, Tarja: Porvoon edustan merialueen meriveden vaikutuksista sumputettujen ja luonnonkalojen elintoimintoihin. Helsinki 1992.
95. Torpström, Heikki & Lappalainen, Matti: Järvien biomanipulaation perusteita ja käytännön mahdollisuuksia. Helsinki 1992.
96. Salonen, Seija; Frisk, Tom; Kärmeniemi, Tellervo; Niemi, Jorma; Pitkänen, Heikki; Silvo, Kimmo & Vuoristo, Heidi: Fosfori ja typpi vesien rehevöittäjinä - vaikutusten arviointi. Helsinki 1992.
97. Assmuth, Timo; Strandberg, Tapio; Joutti, Anneli & Kalevi, Kirsti: Kemiällisesti saastuneiden maa-alueiden tutkimusmenetelmät. Helsinki 1992.
98. Kivimäki, Anna-Liisa: Tekopohjavesilaitokset Suomessa. Helsinki 1992.
99. Tanninen, Risto: Arvot ja asenteet Pyhäjoen vesiensuojelusuunnittelussa. Helsinki 1992.

100. Kuopion vesi- ja ympäristöpiiri: Rautalammin reitin vene- ja retkisaatamasuunnitelma. Helsinki 1992.
101. Eloheimo, Karri: Veneily ja sen ympäristövaikutukset. Helsinki 1992.
102. Sytyke 16. Sannholm, Gun & Söderström, Mirja: Entsyy mikäsittelyn merkitys sulfaattimassan valkaisussa. Helsinki 1992.
103. Sytyke 9. Raitio, Laura: Siistausprosessin ympäristökuormitus. Helsinki 1992.
104. Sytyke 17. Jantunen, Esko: Jätevesipäästötön paperitehdas. Helsinki 1992.
105. Sytyke 10. Lehtinen, K.-J. & Tana: Effects in mesocosms exposed to effluents from bleached hardwood kraft pulp mill. Helsinki 1992.
106. Hudd, Richard; Toivonen, Anna-Liisa & Wistbacka Ralf: Malax å fiskeriutredning. Helsinki 1992.
107. Rontu, Mika: Pohjaveden alkalointi kalkkikivisuodatuksella. Helsinki 1992.
108. Kuopion vesi- ja ympäristöpiiri: Rautalammin reitti - Kansallisvesi. Helsinki 1992.
109. Sytyke 11. Junttila, Vesa: Sellutehtaan ympäristökuormitusten pienentäminen ja hallinta uudella tehdaslayoutilla. Helsinki 1992.
110. Sytyke 20. Kara, Mikko: Natrium- ja rikkitaseen säätömahdollisuuksia suomalaisessa sellutehtaassa. Helsinki 1992.
111. Kauppi, Marja: Repoveden alueen vesistöjen perusselvitys. Helsinki 1992.
112. Lindholm, Tapio (toim.): Sukkessiotutkimusten tuloksia Suomen ja SNTL:n luonnonsuojelualueilta. Helsinki 1992.
113. Sytyke 2. Hatakka, Annele; Valo, Marjatta & Lankinen, Pauliina: Puunjalostusteollisuuden jätevesien käsittely valkolahosienillä ja niiden entsyymeillä. Helsinki 1992.
114. Sytyke 19. Krogerus, Märten & Hynninen, Pertti: Sellu- ja paperiteollisuuden päästöjen käsittelyvaihtoehdot ja kustannukset. Helsinki 1992.
115. Hyvärinen, Pekka; Salojärvi, Kalervo; Pushkin, Sergei & Ahonen, Mikko: Kalojen vaellus Oulujärvestä Oulujokeen. Helsinki 1992.
116. Ettala, Matti & Koskela, Juhani: Kloorifenolipitoisten pohjavesien käsittely aktiivihiihluodatuksella ja aktiivilietemenetelmällä. Helsinki 1992.
117. Sytyke 6. Myréen, Bertel: Suomen metsäteollisuuden tila vuonna 1995. Helsinki 1992.
118. Lyly, Olavi: Torjunta-aineiden käytön kannattavuus ja ympäristöhaittojen vähentäminen. Helsinki 1992.
119. Sytyke 21. Laxén, Torolf: Organosolvkeitot. Helsinki 1992.
120. Sytyke 4. Pere, J; Thun, R; Alén, R; Kyllönen, H & Viikari, L: Metsäteollisuuden jäteliitteet. Helsinki 1992.
121. Vesihuoltolaitokset 31.12.1990. Helsinki 1992.
122. Sytyke 14. Siitonen, Heikki; Wartiovaara, Jyrki & Kasanen, Pirkko: Sellu- ja paperitehdasintegraatin ympäristönsuojelutoimien hyötyjen ja haittojen arviointi - casetutkimus. Helsinki 1992.
123. Sytyke 22. Malinen, Raimo: Skenaarioanalyysi massan valmistuksen kehitysvaihtoehdoista. Helsinki 1992.
124. Sytyke 22A. Vasara, Petri: Skenaarioiden tuottaminen ja analyysi massanvalmistukselle Suomessa 1995 - 2010. Helsinki 1992.
125. Törrtö, Heli; Kaakinen, Eero & Alasaarela, Erkki: Ympäristövaikutusten arviointi aluehallinnossa - esimerkkinä Oulun lääni. Helsinki 1992.
126. Ekholm, Matti: Suomen vesistöalueet. Helsinki 1992.
127. Aura, Erkki; Puustinen, Markku; Virtanen, Seija; Mikkola, Hannu; Luoma, Tarmo & Peltomaa, Rauno: Salaoitusmenetelmien vertailu Zaitsevon kenttäkokeessa. Helsinki 1992.
128. Sytyke 15. Puustinen, Jukka: Ravinteiden käytön optimointi metsäteollisuuden aktiivilietelaitoksissa.  
Sytyke 3. Lammi, Reino & Pakarinen, Kauko: Typpiravinnelisyksen vaikutus sellutehtaan aktiivilietelaitoksen toimintaan. Helsinki 1993.
129. Seppälä, Jyri: Ympäristöriskianalyysi teollisuudessa. Helsinki 1992.
130. Sytyke 18. Pihlaja, Kalevi (koordinaattori): Valkaistua sulfaattisellua valmistavan tehtaan jätevesien orgaanisen aineen hajoaminen ja ympäristövaikutukset. Helsinki 1993.
131. Lax, Hans-Göran; Koskenniemi, Esa; Sevola, Pertti & Bagge, Pauli: Tenojoen pohjaeläimistö ympäristön laadun kuvaajana. Helsinki 1993.
132. Sytyke 12. Kauppinen, Jyrki: Metsäteollisuuden hajuaineiden analytiikka ja seuranta. Helsinki 1993.  
Sytyke 5. Välttilä, Olli: Biolietteen poltto.





